

АКАДЕМИЯ НАУК СССР



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXII

ВЫПУСК 9 СЕНТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1958

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРМОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. П. Крешков, В. Д. Матвеев, В. И. Елинек и И. И. Соучек

В предыдущей статье [1] показано, что по характеру термограмм нагревания и кипения некоторых кремнийорганических соединений можно сделать заключение о наличии или отсутствии в этих веществах посторонних примесей. Так, было установлено, что для чистых жидкостей на термограмме в координатах температура — время соответствующая процессу кипения исследуемого вещества площадка выражается линией, параллельной оси времени. Для веществ, содержащих нелетучие примеси, она приобретает некоторый наклон. Кроме этого, было отмечено, что при одном и том же количестве раствора и одинаковом режиме нагревания уровень площадки, а главное, крутизна ее подъема возрастают с увеличением концентрации примесей.

В связи с этим мы исследовали возможность графического определения истинной температуры кипения индивидуальных жидких веществ по термограммам этих веществ, содержащих нелетучие примеси.

Известно, что для разбавленных растворов нелетучих соединений справедливо уравнение

$$\Delta T = \mathscr{E} c, \tag{1}$$

где ΔT — повышение температуры кипения для разбавленного раствора относительно температуры кипения чистого растворителя; $\mathscr{E}$ — эбулиоскопическая константа растворителя; c — моляльная концентрация примесей.

Содержащие нелетучие примеси кремнийорганические соединения, термограммы которых характеризуются относительно небольшим начальным наклоном площадки, можно рассматривать как разбавленные растворы. Поэтому к ним применимо уравнение (1). Однако для некоторых кремнийорганических соединений эбулиоскопические константы неизвестны, а данные о температурах кипения недостаточно достоверны или отсутствуют вообще в связи с большими трудностями получения этих соединений в чистом виде. Поэтому определение истинной температуры кипения индивидуальных кремнийорганических соединений термографическим методом может иметь большое практическое значение [2].

При нагревании разбавленного раствора нелетучего вещества таким образом, чтобы скорость выпаривания растворителя при кипении оставалась неизменной, время, потребное для выпаривания растворов до одной и той же концентрации, обратно пропорционально их начальной концентрации. Поэтому, если на соответствующей термограмме обозначить момент начала кипения раствора через время θ_1 и температуру T_1 (рис. 1), момент завершения кипения через время θ_2 и температуру T_2*, то в любой момент времени θ_n между θ_1 и θ_2 справедливо соотношение

$$c_n = \frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_2 - \theta_n} c_1, \tag{2}$$

* Точки, соответствующие температурам T_1 и T_2, находятся на пересечении продолжния ветвей кривых *1* и *2* и *2* и *3* (рис. 1).

где c_1 — концентрация примеси к началу кипения раствора;
c_n — концентрация примеси ко времени θ_n.

Проведя на термограмме из точки T_1 параллельно оси времени линию $\theta_1\theta_2$, можно выбрать на ней точку θ_n так, чтобы соответствующая ей температура кипения раствора T_n превышала T_1 на величину порядка 1° С (раствор примеси остается разбавленным). Графически определив разности $\theta_2 - \theta_1$ и $\theta_2 - \theta_n$, а также прирост температуры $\Delta T_n = T_n - T_1$, соответствующий увеличению начальной концентрации примеси от C_1 до C_n, легко рассчитать, какой прирост температуры ΔT_{c_1} соответствует увеличению концентрации примеси на величину c_1, т. е. от c_1 до $2c_1$ или от нуля до c_1.

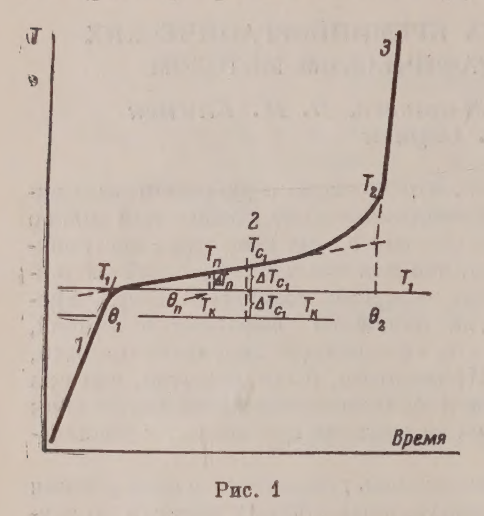


Рис. 1

Так как, согласно уравнению (1),

$$\Delta T_n = \mathscr{E}(c_n - c_1)$$
$$\Delta T_{c_1} = \mathscr{E}(2c_1 - c_1),$$

то, решая эти уравнения, получим

$$\Delta T_{c_1} = c_1 \frac{\Delta T_n}{c_n - c_1},$$

после выражения c_n через c_1 согласно уравнению (2) и сокращения

$$\Delta T_{c_1} = \frac{\Delta T_n}{\dfrac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_2 - \theta_n} - 1}$$

или в более удобной форме:

$$\Delta T_{c_1} = \frac{\Delta T_n (\theta_2 - \theta_n)}{\theta_n - \theta_1}. \qquad (3)$$

Графически вычитая отрезок ΔT_{c_1} от ординаты T_1, находим на термограмме искомую температуру кипения ($T_{кип}$) чистой жидкости.

В тех случаях, когда измеряемое по термограмме повышение температуры кипения жидкости, соответствующее середине отрезка $\theta_1\ \theta_2$, составляет величину порядка 1—1,5° С, можно считать, что и после отгонки половины растворителя раствор остается разбавленным. Тогда определение величины ΔT_{c_1} сводится к непосредственному графическому ее измерению на термограмме, чем мы и пользовались в приводимых ниже опытных определениях.

Экспериментальная часть

Термографическая запись процессов нагревания и кипения жидкостей производилась на регистрирующем пирометре Н. С. Курнакова, схема и принцип действия которого общеизвестны [3,4]. Методика эксперимента описана в [1].

Исследуемые образцы нагревались в металлическом блоке, имеющем достаточно высокую и постоянную температуру. Постоянство скорости испарения растворителя при кипении обеспечивалось соблюдением следующих условий. Температура блока, погруженного в цилиндрическую электропечь, поддерживалась постоянной; в каждом определении она примерно на 100° С превышала температуру кипения исследуемой жидкости. Понижение температуры блока за счет испарения всей жидкости при кипении не превышало 1—1,5°С (вес блока 1,1 *кг*, количество жидкости 0,20—0,25 *мл*).

Из полученных нами термограмм видно, что повышение температуры кипения разбавленных растворов нелетучих примесей за счет повышения

их концентрации при отгонке растворителя не превышает 3° С, причем большая часть этой величины (~2°) относится к последней четверти процесса кипения.

Таким образом максимальное изменение общей разности температуры между блоком и жидкостью в процессе отгонки растворителя составляет

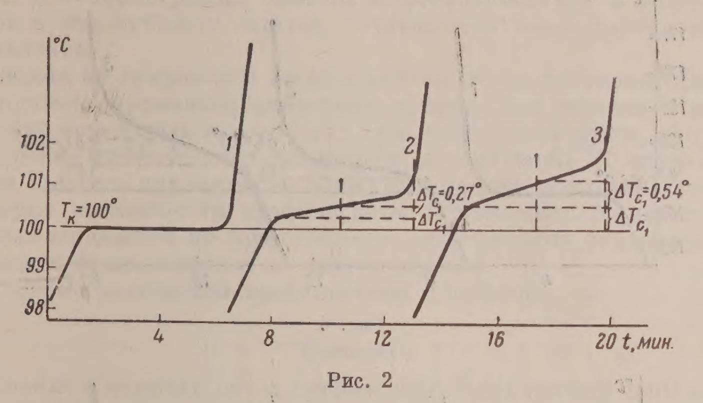


Рис. 2

~4° С, а поэтому при заданной разности температур между блоком и кипящей жидкостью в 100° С ошибка на непостоянство скорости испарения, связанная с изменением температуры блока и температуры кипения жидкости, не превышает 4%.

Термографирование (в указанных условиях) процесса кипения раствора при одновременной фиксации весовым методом момента отгонки половины растворителя показало, что в ряде случаев (например, раствор дифенила в бензоле) эта ошибка не превышает 1,5%.

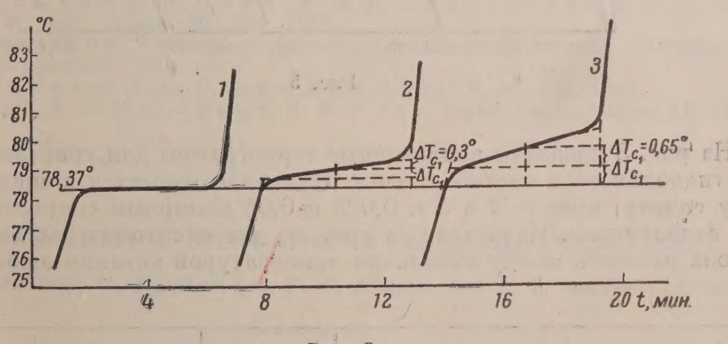


Рис. 3

Экспериментальная проверка возможности определения температуры кипения чистого растворителя по термограмме разбавленного раствора проводилась нами на растворах: неорганических веществ в неорганических растворителях; органических соединений в органических растворителях, и, наконец, кремнийорганических продуктов в кремнийорганических растворителях.

На рис. 2 приведены термограммы для разбавленных водных растворов KCl в дистиллированной воде. Кривая *1* относится к дистиллированной воде, кривые *2* и *3* — к 0,25 и 0,5 молярным водным растворам KCl. Как видно из графического построения, для всех растворов KCl отрезок ΔT_{c_1}, соответствующий повышению температуры кипения раствора при повышении в нем концентрации соли вдвое, с удовлетворительной точностью совпадает с разностью между начальной температурой кипения рас-

твора и температурой кипения чистого растворителя. Таким образом уже по одной термограмме разбавленного раствора KCl, не зная его концентрации, можно установить температуру кипения растворителя, отложив для этого вниз по ординате начальной температуры кипения T_1, отрезок ΔT_{c_1}.

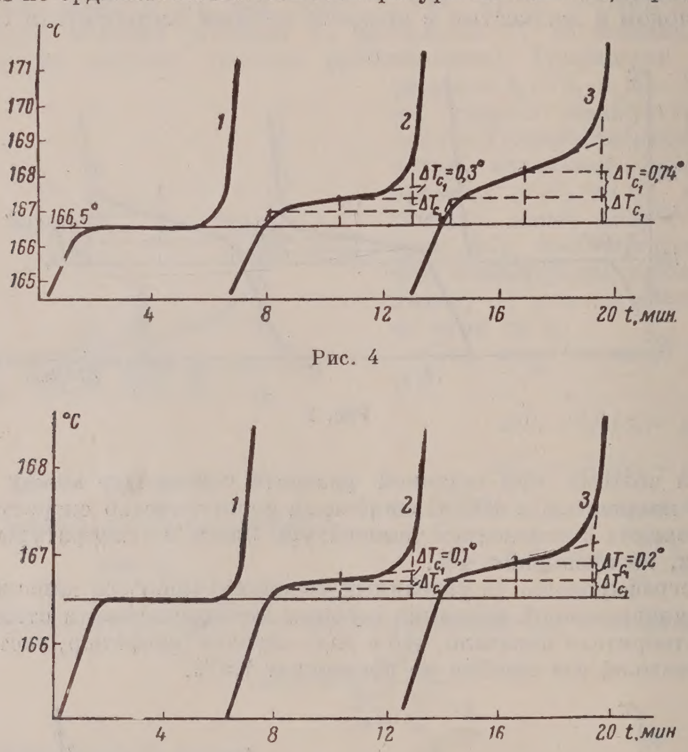


Рис. 4

Рис. 5

На рис. 3 показаны аналогичные термограммы для спиртовых растворов гидрохинона и чистого спирта. Кривая *1* относится к чистому этиловому спирту, кривые *2* и *3* к 0,025 и 0,05 молярным спиртовым растворам гидрохинона. Как видно из кривых, для спиртовых растворов гидрохинона разность между начальной температурой кипения любого разбав-

Растворитель	Примесь	Концентрация примеси, *моль/л*	Т. кип. чистого растворителя, найденная по термограмме разбавленного раствора, °С	Т. кип., найденная термографированием чистого растворителя, °С
Вода	Хлорид калия	0,5	99,93	99,98
»	» »	0,25	99,95	99,98
Этиловый спирт	Гидрохинон	0,05	78,38	78,37
» »	»	0,025	78,35	78,37
Метиловый спирт	Щавелевая кислота	0,05	64,68	64,70
Метиловый спирт	» »	0,025	64,65	64,70
Бензол	Дифенил	0,05	80,08	80,1
»	»	0,025	80,07	80,1
Тетраэтоксисилан	Тетрабутоксисилан	0,1	166,45	166,50
»	»	0,05	166,48	166,50
»	Кубовый остаток	5,0%	166,46	166,50
»	» »	2,5%	166,45	166,50

ленного раствора и величиной ΔT_{c_1} хорошо совпадает с температурой кипения чистого растворителя.

На рис. 4 приведены термограммы многократно очищенного тетраэтоксисилана и весьма разбавленных растворов в нем тетрабутоксисилана, а на рис. 5 — термограммы чистого тетраэтоксисилана и разбавленных растворов в нем кубового остатка, остающегося после дистилляции тетраэтоксисилана.

Как видно из графиков и построений на обоих рисунках, для содержащих примеси кремнийорганических эфиров, при помощи термограмм можно легко определить температуру кипения чистого эфира, ибо и в этих случаях после графического вычитания из ординаты T_1 отрезка ΔT_{c_1} мы всегда находим ординату температуры кипения чистого растворителя.

Проверка возможности графического определения температур кипения чистых жидкостей по термограммам разбавленных растворов нелетучих примесей проводилась и на других смесях.

Полученные результаты представлены в таблице.

Выводы

Предложен и испытан метод графического определения температур кипения чистых индивидуальных растворителей по термограммам разбавленных растворов нелетучих примесей.

Метод не применим к жидкостям, образующим с примесями азеотропные смеси, а также в случае примесей, обладающих большой летучестью.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
29.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Крешков, В. И. Елинек И. П. Смиренкина и В. Д. Матвеев, Ж. физ. химии, 29, 368, 1955.
2. А. П. Крешков, Кремнийорганические соединения в технике, Издание 2-е, Госпромстройиздат, 1956.
3. А. Г. Аникин и Г. Б. Равич, Докл. АН СССР, 68, 309, 1949.
4. Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде, Термография, Изд-во АН СССР, 1944.

A THERMOGRAPHIC STUDY OF SOME ORGANOSILICON COMPOUNDS

***A. P. Kreshkov*, *V. D. Matveev*, *V. I. Elinek*, and *I. I. Souchek* (*Moscow*)**

Summary

It has been established that by means of thermograms corresponding to heating and boiling processes of dilute solutions of non-volatile impurities in an organosilicon and other liquids the boiling point of the pure solvent may be determined provided the heating is carried out in a block at a constant and sufficiently elevated temperature (the solvent being distilled off at constant rate).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К ТЕОРИИ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В РАСТВОРЕ

IV. КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЙ ПЕРМОЛИБДАТОВ СТРОНЦИЯ

В. А. Щербинин и Г. А. Богданов

В предыдущих статьях [1, 2] описаны результаты исследования особенностей совместного каталитического действия солей молибдена и стронция на разложение перекиси водорода, а также изложена характеристика свойств образующихся при катализе промежуточных соединений.

Предлагаемая работа явилась результатом дальнейшего изучения пермолибдатов стронция, главным образом со стороны их превращений как в растворе, так и в кристаллическом состоянии при различных условиях. Нам, в частности, представлялось интересным окончательно решить вопрос о возможности возникновения промежуточного соединения с одним (нечетным) атомом перекисного кислорода в молекуле состава $SrMoO_5$.

Экспериментальная часть

Превращения пермолибдатов в воде в присутствии H_2O_2. На рис. 1—3 показан характер превращения бордового (рис. 1), красного (рис. 2) и желтого (рис. 3) пермолибдатов в водных растворах в присутствии H_2O_2 при 15,25 и 35° (соответственно кривые *1*, *2*, *3*). Для сравнения на этих рисунках приведены кривые *4—6*, полученные из опытов, проведенных при тех же температурах с применением растворов Na_2MoO_4 и $SrCl_2$.

Во всех этих опытах концентрация пермолибдатов, молибдата натрия и хлорида стронция были одинаковы и равны 0,008 *M*.

При рассмотрении рис. 1—3 видно либо полное, либо хорошее совпадение кривых. Отклонение кривой *3* (рис. 1) объясняется неточностью приготовления навески пермолибдата.

Хорошее совпадение кинетических кривых, полученных с готовыми пермолибдатами, с кривыми, полученными с применением солей Na_2MoO_4 и $SrCl_2$, служит несомненным доказательством идентичности выделенных нами пермолибдатов с теми соединениями, которые возникают в качестве промежуточных продуктов при катализе распада H_2O_2 солями стронция и молибдена. Это обстоятельство, в свою очередь, доказывает справедливость выводов о механизме катализа, которые вытекают из анализа кинетических кривых с точки зрения теории промежуточных соединений.

Кинетика разложения пермолибдатов в воде. На рис. 4—6 показаны кривые, характеризующие скорость разложения в воде бордового (рис. 4), красного (рис. 5) и желтого (рис. 6) пермолибдатов при 15, 25 и 35°. Эта серия опытов проведена с такими количествами пермолибдатов, которые выделяют приблизительно одинаковое количество кислорода, т. е. $m_{желт} > m_{красн} > m_{бордов}$, где m — масса пероксидов.

На рис. 4 и 5 кривые *1*, *2*, и *3* отвечают температурам, равным соответственно — 15, 25 и 35° С, а на рис. 6 кривая *1* получена при 25, кривая *2* при 35° С.

Кривые, характеризующие скорость распада бордового и красного пермолибдатов, имеют большое сходство между собой и обе они по своему

характеру резко отличаются от кривых, полученных из опытов разложения желтого пермолибдата.

Если сравнить кинетические кривые, передающие превращение красного и желтого продуктов, то легко установить, что начальный период

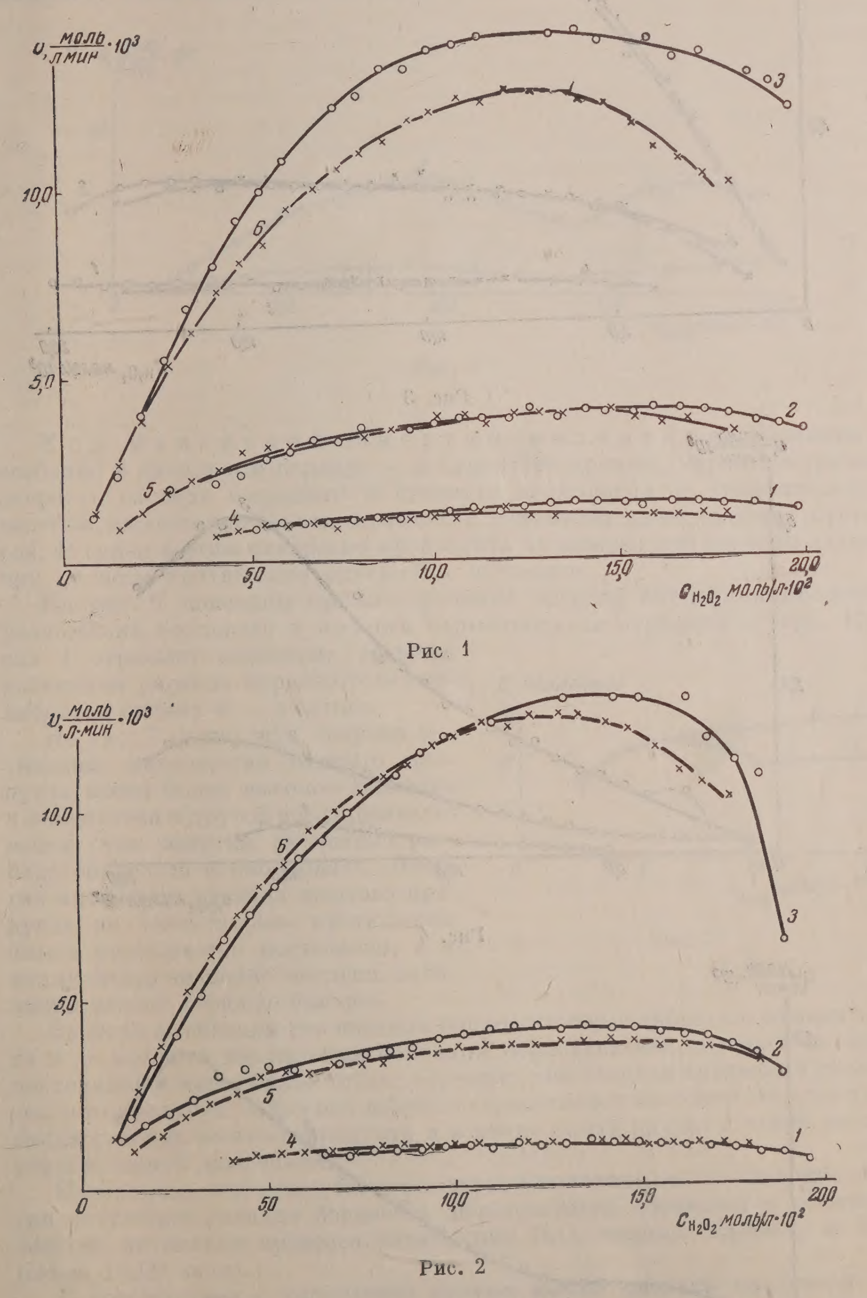


Рис. 1

Рис. 2

процессов различен, но в дальнейшем ходе кривых наблюдается явное сходство. В самом деле, в обоих случаях имеет место весьма сходный по своему характеру минимум, который для желтого пермолибдата выявлен более четко и расположен значительно дальше от начала координат.

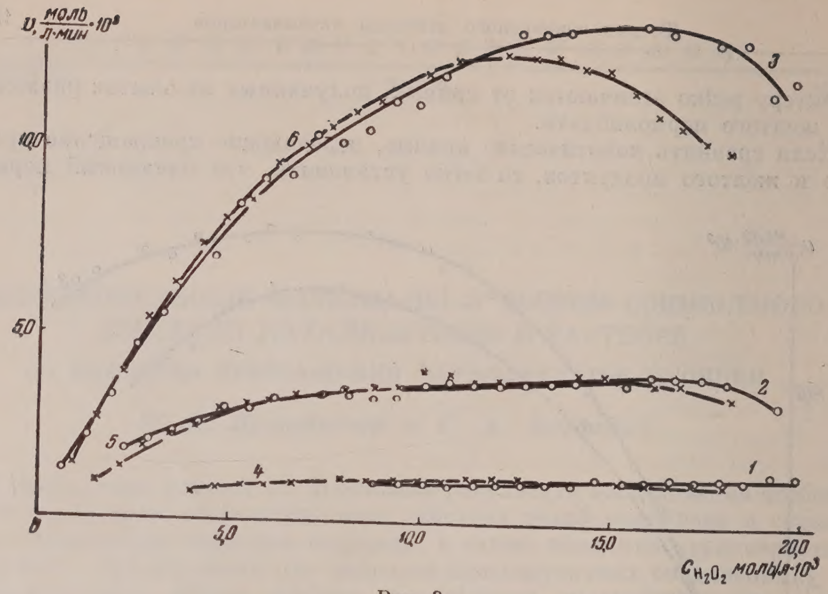


Рис. 3

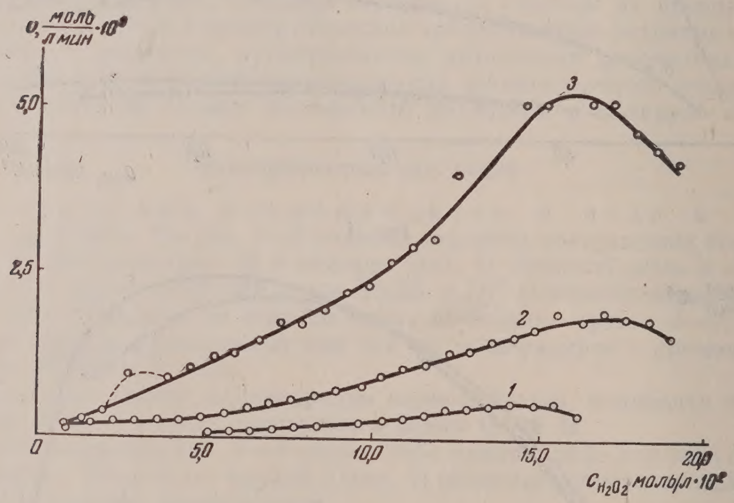


Рис. 4

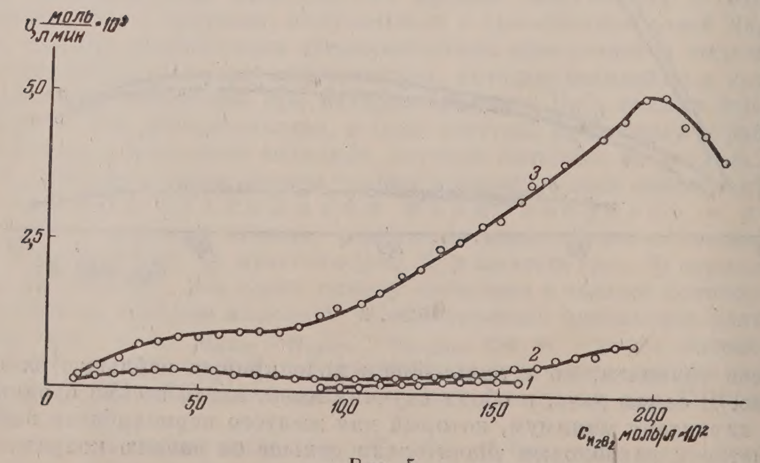


Рис. 5

Отмеченное сходство естественно объяснить превращением в ходе процесса красного продукта в желтый, а наличие минимума в обоих процессах образованием относительно хорошо растворимого нового соединения, вероятнее всего, состава $SrMoO_5$.

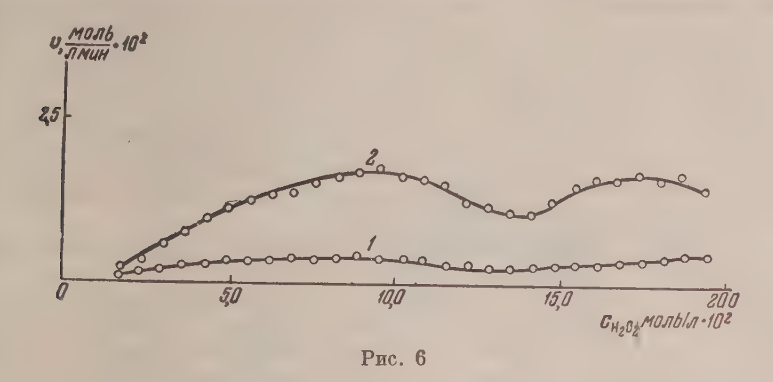


Рис. 6

Ход изменений энергии активации. Различия — особенно в начальном периоде — в характере кривых, характеризующих скорость распада бордового и красного пермолибдатов сравнительно с желтым, естественно искать в различии механизма происходящих процессов. В связи с этим интересно проследить за изменением энергии активации на всем протяжении описанных процессов.

На рис. 7 показаны кривые значений энергии активации процессов разложения бордового и желтого пермолибдатов стронция в воде. Кривая *1* отражает изменение энергии активации распада бордового пермолибдата, кривая *2* — желтого.

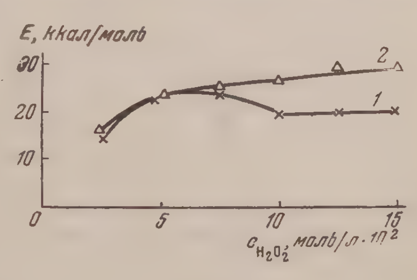


Рис. 7

Из рис. 7 видно, что энергия активации разложения желтого продукта имеет более высокое значение и изменяется в другой последовательности, чем энергия активации распада бордового пермолибдата. Энергия активации распада желтого продукта на значительном протяжении опыта уменьшается постепенно, а к концу опыта значение энергии активации падает гораздо быстрее.

Энергия активации разложения бордового пермолибдата с начала опыта и до момента разложения половины образующейся перекиси остается постоянной и имеет более низкое значение, чем энергия активации распада желтого продукта; затем она возрастает, достигает значения энергии активации распада желтого продукта и в конце опыта падает с такой же скоростью, как и последняя.

Необходимо подчеркнуть, что в первой половине опыта значение энергии активации распада бордового пермолибдата совпадает с величиной энергии активации процесса разложения H_2O_2 солями Na_2MoO_4 и $SrCl_2$ (около 19,00 *ккал*).

В соответствии с характером кривых можно сделать следующие заключения о механизме превращения пермолибдатов в воде: сразу же после растворения бордового пермолибдата в воде так же, как и в случае прибавления Na_2MoO_4 и $SrCl_2$ к H_2O_2, происходит разложение перекиси водорода под действием возникающих пермолибдатов. Так как бордовый продукт в воде вначале обычно распадается с образованием желтого, то при

этом образуется перекись водорода, которая далее подвергается каталитическому разложению под действием желтого продукта, то есть возникает процесс, который имеет место в случае внесения Na_2MoO_4 и $SrCl_2$ в раствор перекиси водорода. После разложения перекиси водорода происходит реакция разложения самого желтого продукта, в основе которого, по-видимому, лежит гидролиз, протекающий при более высоком значении энергии активации, чем каталитическое разложение перекиси водорода под действием желтого пермолибдата. Быстрое и аналогичное изменение энергии активации в конце распада и желтого и бордового пермолибдатов указывает на то, что в обоих случаях распадается один и тот же продукт, отличный по свойствам от желтого пермолибдата. Им может быть пермолибдат состава $SrMoO_5$, образующийся в результате первой ступени превращения желтого пермолибдата — $SrMoO_6$.

Из описанных наблюдений, помимо подтверждения высказанных ранее, вытекает ряд дополнительных выводов.

Во-первых, в ходе превращения высших пермолибдатов в растворе образуется новый пермолибдат стронция $SrMoO_5$, относительно хорошо растворимый в воде; во-вторых, распад пермолибдатов стронция в растворе происходит последовательно вплоть до нормального молибдата натрия. Высшие пермолибдаты переходят в низшие и наконец в нормальную соль по схемам:

$$SrMoO_8 \rightarrow SrMoO_7 \rightarrow SrMoO_6 \rightarrow SrMoO_5 \rightarrow SrMoO_4$$

или

$$SrMoO_8 \rightarrow SrMoO_6 \rightarrow SrMoO_4; SrMoO_7 \rightarrow SrMoO_5 \rightarrow SrMoO_4.$$

В ходе этих превращений не исключается взаимодействие перекисей с выделением кислорода [3].

В-третьих, необходимым условием катализа является образование низших пермолибдатов стронция — $SrMoO_6$ и $SrMoO_5$, которые сами по себе осуществляют каталитический процесс и вместе с тем служат основой для возникновения других комплексов — $SrMoO_8$ и $SrMoO_7$.

Электропроводность водных растворов пермолибдатов. На рис. 8 приведены кривые, характеризующие изменение электропроводности растворов по мере разложения пермолибдатов в воде при 25°. Навески пермолибдатов содержали приблизительно одинаковые количества кислорода, т. е. $m_{желт} > m_{красн} > m_{бордов}$. Кривые *1*, *2* и *3* характеризуют скорость распада пермолибдатов, соответственно, желтого, красного и бордового, а кривые *1'*, *2'* и *3'* — передают изменение электропроводности растворов.

Из рис. 8 видно, что кинетические кривые превращения бордового и красного продуктов весьма сходны, но резко отличаются по своему виду от кривой распада желтого продукта. Кривые электропроводности растворов красного и бордового пермолибдатов также имеют аналогичный характер, незначительно отличаясь друг от друга лишь величиной электропроводности, но обе эти кривые по своему характеру резко отличаются от кривой электропроводности раствора желтого пермолибдата. Наблюдаемый ход изменения электропроводности растворов не был известен в литературе [4].

В результате анализа кривых этой серии опытов складываются следующие представления о механизме процессов, протекающих при растворении пермолибдатов в воде.

Желтый пермолибдат — $SrMoO_6$ при внесении в воду подвергается постепенному превращению с образованием более растворимого продукта, возможно — $SrMoO_5$, обладающего более высокой электропроводностью. Затем наблюдается уменьшение электропроводности вследствие распада этого пермолибдата, который сопровождается образованием плохо растворимой соли $SrMoO_4$.

При растворении в воде красного и бордового пермолибдатов на первой стадии их превращения, по-видимому, устанавливается обратимый процесс взаимодействия их с водой, который существенно не изменяет основы структуры названных пермолибдатов и характеризуется постоянным значением электропроводности. На основе факта, что из бордового

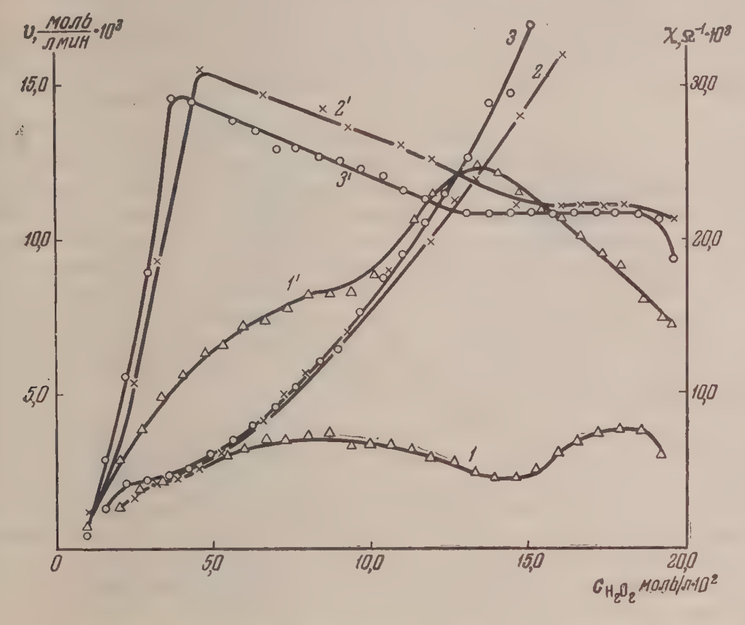


Рис. 8

и красного пермолибдатов в воде выпадает желтый пермолибдат, равновесие можно выразить уравнениями

$$SrMoO_8 + 2H_2O \rightleftarrows SrMoO_6 + 2H_2O_2$$

или

$$SrMoO_7 + H_2O \rightleftarrows SrMoO_6 + H_2O_2; SrMoO_7 + 2H_2O \rightleftarrows SrMoO_5 + 2H_2O_2,$$

с постепенным разложением образующейся перекиси водорода.

Более спокойное увеличение электропроводности растворов красного и бордового пермолибдатов сравнительно с электропроводностью желтого продукта объясняется тем, что распад желтого пермолибдата, возникшего при растворении бордового или красного, происходит в присутствии перекиси водорода, образующейся одновременно с желтым продуктом, а также и тем, что концентрация продуктов гидролиза в первом случае меньше, чем во втором.

Электропроводность раствора красного пермолибдата возрастает быстрее и имеет более высокое значение, чем электропроводность раствора бордового потому, что при растворении красного пермолибдата концентрация продуктов гидролиза выше, чем в растворе бордового.

Процесс образования желтого продукта из высших перекисей, а также предполагаемого нами соединения состава $SrMoO_5$ в растворе идет двумя путями, а именно:

внутримолекулярная рекомбинация активных кислородных атомов [5]

$$SrMoO_8 \cdot 4H_2O = SrMoO_6 \cdot 3H_2O + O_2 + H_2O; \quad SrMoO_7 \cdot 4H_2O = SrMoO_5 \cdot nH_2O + O_2$$

и гидролиз

$$SrMoO_8 + 2H_2O \rightleftarrows SrMoO_6 + 2H_2O_2; \quad SrMoO_7 + 2H_2O \rightleftarrows SrMoO_5 + 2H_2O_2.$$

Низшие пермолибдаты $SrMoO_6$ и $SrMoO_5$, в свою очередь, подвергаются гидролизу и в конечном счете превращаются в нормальную соль.

Сформулированные здесь суждения о механизме процессов, протекающих в водных растворах пермолибдатов, совпадают с теми, которые были нами высказаны на основе характера изменения значения энергии активации.

Важно подчеркнуть, что в основе высказанных здесь суждений лежит экспериментальный факт, что в бордовом пермолибдате характер связи одной половины перекисного кислорода иной, чем характер связи другой половины, а это обстоятельство внушает мысль, что желтый пермолибдат представляет собой истинную перекись, а красный и бордовые пермолибдаты, вероятно, являются лишь пергидратными формами желтого продукта.

Ввиду того, что сложные перекисные соединения и до настоящего времени являются объектом внимательного изучения и дискуссий в отношении структуры их молекул, экспериментальная проверка только что высказанного положения возбудила большой интерес и потребовала постановки дополнительных опытов.

Дегидратация пермолибдатов. Сущность опытов по дегидратации пермолибдатов описана в [6]. Пермолибдаты после их выделения помещались в вакуум-эксикатор над H_2SO_4 или P_2O_5 и длительное время содержались при глубоком вакууме. Периодически брались пробы для анализа на кислород и воду. Результаты анализов приведены в таблице, в которой указано время пребывания пермолибдатов в вакуум-эксикаторе в часах, соответствующее количеству молей перекисного кислорода и воды на 1 моль $SrMoO_4$.

Результаты опытов 1—3 показали, что бордовый пермолибдат в вакуум-эксикаторе относительно быстро теряет воду, и ее содержание в конце опытов не превышает 0,3—0,2 *моль/моль* сухого остатка $SrMoO_4$. Убыль кислорода в начале опытов происходит также сравнительно быстро и, что следует подчеркнуть,— параллельно потере воды (опыт 1). Но после того, как содержание перекисного кислорода достигает отношения — один моль кислорода на один моль $SrMoO_4$, его убыль протекает очень медленно. Несмотря на то, что пермолибдат с таким содержанием кислорода оставался в вакуум-эксикаторе более двухсот часов, перекисный кислород сохранился в его составе почти полностью (опыт 2). Несколько более высокая скорость потери кислорода в опыте 3 вполне естественна, так как этому опыту сопутствовала более высокая температура. Следовательно, к концу опыта состав пермолибдата соответствовал формуле $(nSrMoO_6)\cdot H_2O$, где n равно 3, 4 и 5.

Красный пермолибдат (опыт 4) так же, как и бордовый, но с более высокой скоростью, теряет кислород и воду, причем в начале опыта — одновременно, а затем потеря кислорода задерживается на уровне одного моля на один моль молибдата стронция, между тем, как содержание воды продолжает падать, и через 25 часов пребывания пермолибдата в вакуум-эксикаторе ее количество не превышает 0,5 моля на один моль $SrMoO_4$. К концу опыта состав пермолибдата подчинялся формуле $(SrMoO_6)_2H_2O$.

Особенно интересны опыты (5 и 6) с желтым пермолибдатом, так как они дали доказательства возможности существования пермолибдата состава $SrMoO_5$.

Для этих опытов желтый пермолибдат получен обычным путем — синтезом из компонентов.

Из результатов анализа проб видно, что этот пермолибдат легко отдает почти всю воду, количество которой в составе пермолибдата к концу опыта остается не более 0,5—0,25 *моля/моль* $SrMoO_4$. Но убыль кислорода про-

Опыты	Пермолибдат	Результаты анализов проб							Поглотитель H_2O	Температура, °C
1	Бордовый *. Время, час $SrMoO_8$	—	1	2	4	6	10	23		
	O_2	1,93	1,91	1,88	1,72	1,63	1,45	0,94	H_2SO_4	19—20
	H_2O	3,60	3,40	3,30	2,99	2,52	2,07	0,35		
2	Бордовый *. Время, час	—	50	100	150	220				
	O_2	1,85	0,93	0,88	0,83	0,79			H_2SO_4	19—20
	H_2O	3,80	0,32	0,32	0,32	0,30				
3	Бордовый *. Время, час	—	16	50	100	120				
	O_2	1,86	0,85	0,75	0,70	0,66			P_2O_5	29—30
	H_2O	3,60	0,60	0,34	0,24	0,23				
4	Красный. Время, час $SrMoO_7$	—	1	2	3	5	15	25		
	O_2	1,60	1,56	1,39	1,20	1,10	1,03	0,95	H_2SO_4	19—20
	H_2O	4,20	1,90	1,20	0,80	0,70	0,62	0,45		
5	Желтый. Время, час $SrMoO_6$	—	45	90	140	220				
	O_2	1,08	0,75	0,58	0,55	0,53			H_2SO_4	19—20
	H_2O	3,90	0,5	0,5	0,5	0,5				
6	Желтый. Время, час	—	16	65	100	115				
	O_2	1,05	0,75	0,58	0,55	0,54			P_2O_5	29—30
	H_2O	3,90	1,05	0,24	0,24	0,23				
7	Кальция*. Время, час $(CaMoO_6)_2O{,}9H_2O$	—	40	120	160					
	O_2	1,25	0,96	0,80	0,63				H_2SO_4	19—20
	H_2O	3,70	1,38	0,88	0,40					
8	Кальция. Время, час	—	16	65	100	140				
	O_2	1,25	1,0	0,76	0,72	0,67			P_2O_5	29—30
	H_2O	3,70	1,36	0,62	0,44	0,25				

* Пермолибдаты до начала опытов некоторое время находились в обычном эксикаторе над H_2SO_4.

исходит медленно и останавливается на уровне 0,5 *моля/моль* $SrMoO_4$, хотя пермолибдат с таким содержанием кислорода находился в вакуум-эксикаторе до 130 часов. Следовательно, пермолибдат к концу опыта имел состав (n $SrMoO_5$) $\cdot$ H_2O, где n равно 2, 3, 4.

Результаты опытов дегидратации пермолибдатов не оставляют никакого сомнения в том, что бордовый и красный пероксиды теряют часть перекисного кислорода вместе с кристаллизационной водой и превращаются в желтый пермолибдат состава $SrMoO_6$, почти полностью освобожденный от воды, а желтый пермолибдат, полученный синтезом из компонентов, также, отдавая почти всю воду и половину перекисного кислорода, переходит в продукт состава $SrMoO_5$.

Следовательно, желтый пермолибдат состава $SrMoO_6$, образующийся при разложении бордового и красного продуктов, представляет собой истинную перекись.

Бордовый и красный пермолибдаты, очевидно, являются лишь пергидратами желтого продукта и их состав, поэтому, более правильно выражать формулами $SrMoO_6 \cdot 2H_2O_2 \cdot 2H_2O$ и $SrMoO_6 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$.

Пермолибдат состава $SrMoO_5$ должен существовать как индивидуальное перекисное соединение и относиться к типу истинных перекисей.

В связи с этим красный пермолибдат можно представить так же, как пергидрат пероксида $SrMoO_5$ и тогда его состав должен отвечать формуле $SrMoO_5 \cdot 2H_2O \cdot 2H_2O$.

Предпринятые впоследствии поиски способов непосредственного синтеза пермолибдата $SrMoO_5$ привели к положительным результатам. Оказалось, что этот пермолибдат можно получать путем взаимодействия све-

жеприготовленного молибдата стронция с концентрированной перекисью водорода.

Результаты описанных опытов заставили вернуться к продолжению изучения желтого пермолибдата кальция.

В [8] приведена его формула $(CaMoO_6)_2 \cdot 0,9H_2O$ и высказано предположение, что этот продукт, возможно, представляет собой комплекс, состоящий из двух молекул $CaMoO_6 \cdot 4H_2O$ и одной молекулы H_2O_2.

Были повторены синтезы желтого пермолибдата кальция, и этот продукт выдерживался в вакуум-эксикаторе над серной кислотой или над фосфорным ангидридом. Результаты анализа проб, приведенные в таблице (опыты 7 и 8), заставляют признать, что пермолибдат кальция состава $CaMoO_6$—истинная перекись, а продукт состава $(CaMoO_6)_2 \cdot 0.9H_2O$ его пергидрат, формулу которого можно представить так: $(CaMoO_6 \cdot 4H_2O)_2 \cdot \cdot H_2O_2$. Интересно отметить, что этот последний продукт имеет кристаллическую структуру (пластинки формы параллелограмма).

Выводы

1. Изучена кинетика превращения пермолибдатов стронция в растворе в присутствии и в отсутствие H_2O_2, а также в вакуум-эксикаторе.
2. Исследована электропроводность водных растворов пермолибдатов в процессе превращения последних.
3. Доказана идентичность синтезированных пермолибдатов стронция с перекисными соединениями, которые возникают в качестве промежуточных продуктов в катализе разложения H_2O_2 солями стронция и молибдена.
4. Подтверждено существование пермолибдата стронция состава $SrMoO_5$.
5. Установлено, что желтые пермолибдаты $SrMoO_6$, $CaMoO_6$ и $SrMoO_5$ являются истинными перекисями, а высшие — красные — рассматриваются как пергидраты желтых.

Московский энергетический институт

Поступила 12.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Щербинин и Г. А. Богданов, Ж. физ. химии, 32, 1466, 1958.
2. В. А. Щербинин и Г. А. Богданов, Ж. физ. химии, 32, 1466, 1958.
3. Г. А. Богданов, Ж. физ. химии, 24, 1450, 1950.
4. Л. В. Писаржевский, Перекиси и надкислоты, Записки Новороссийского об-ва естествоиспытателей, т. XXIV, вып. 2-й, 1902. Одесса.
5. Н. И. Кобозев и Н. И. Соколов, Ж. физ. химии, 4, 275, 1933.
6. Г. В. Космодемьянская, Термохимическое исследование некоторых перекисных соединений, Кандидатская диссертация, МГУ, 1954.
7. Г. А. Богданов, Т. И. Беркенгейм и И. К. Прохорова, Ж. физ. химии, 30, 1223, 1956.
8. Г. А. Богданов, Т. И. Беркенгейм и В. А. Щербинин, Ж. физ. химии, 30, 889, 1956.

FURTHER MATERIAL ON THE THEORY OF THE JOINT ACTION OF CATALYSTS IN SOLUTION IV. THE KINETICS OF CONVERSION OF STRONTIUM PERMOLYBDATES

V. A. Shcherbinin and *G. A. Bogdanov (Moscow)*

Summary

A study has been made of the kinetics of the conversion of strontium permolybdates in the presence and absence of H_2O_2, as well as in vacuum over dessicants. The electroconductivity of aqueous solutions of the permolybdates in the course of reaction of the latter has been investigated.

Synthetic strontium permolybdates have been proved to be identical with the peroxides forming as intermediates in the catalytic decomposition of H_2O_2 by strontium and molybdenum salts. The existence of strontium peroxides of the formula $SrMoO_5$ has been confirmed. It has been found that the yellow permolybdates $SrMoO_6$, $CaMoO_6$ (and $SrMoO_5$) are true peroxides, whereas the higher red compounds are considered to be perhydrates of the yellow.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

ЭЛЕКТРОДНЫЕ СВОЙСТВА ЛИТИЕВОГО СТЕКЛА

Н. А. Федотов

Для изготовления тонкостенных шариковых стеклянных электродов отечественная промышленность использует натриевые стекла типа ЭС-1 и ЭС-2. Применение указанных электродов возможно только до 40—50° С. При температуре выше 50° С электроды не могут быть использованы благодаря главным образом малой химической стойкости в щелочных растворах, а также заметному уменьшению чувствительности электродов в области значений pH>9. В настоящее время назрела потребность в pH-метрах заводского и лабораторного типов для контроля процессов, протекающих при повышенных температурах. Все большее применение находят электроды, изготовленные из литиевых стекол, в состав которых входят редкоземельные элементы. Особенностью этих стекол является значительно большая химическая стойкость в щелочных растворах при повышенных температурах, что выгодно отличает их от электродного стекла ЭС-1 и ЭС-2.

Таблица 1

№	Li_2O	Cs_2O	La_2O_3	SiO_2
490	27	3	3	67
491	28	3	4	65
494	28	3	5	64

Однако не все литиевые стекла являются удовлетворительными как в электрохимическом, так и в химическом отношении. В данной работе были подвергнуты изучению свойства стеклянных электродов, изготовленных из стекол № 490, 491 и 494 [1], которые представляют интерес для практического использования*. В табл. 1 приведен химический состав стекол, а также содержание компонентов в исходной шихте в мол. %.

Стеклянные электроды представляют собою открытую трубку с наружным диаметром 7—8 *мм* из стекла № 23, на конце которой находится шарик из литиевого стекла диаметром 9—10 *мм* и толщиной стенок стекла 0,2—0,3 *мм*.

Электроды допускали довольно сильные удары шарика о твердые предметы, выдерживали резкие колебания температуры: растрескивания не происходило даже в том случае, когда охлажденный до 1—2° С электрод погружался в кипящий раствор.

Подробное описание способа изготовления прочных электродов из литиевого стекла было дано ранее [2].

Проверка электродных свойств производилась одновременно для группы электродов в количестве 15 штук из стекла № 494. Все электроды были закреплены в крышке из органического стекла (рис. 1). В ней же находилась трубка *1*, в нижней узкой части которой помещался плотный бумажный тампон, исключающий вытекание жидкости. Сопротивление тампона составляло при комнатной температуре около 10—20 тысяч ом.

Стеклянные электроды почти до края трубки наполнялись 0,1 *N* соляной кислотой. Этим же раствором был наполнен сифон *2*, при помощи которого каждый электрод поочередно соединялся с насыщенным каломельным электродом *3*. Трубка *1* и сифон *4* заполнялись насыщенным раствором хлористого калия и только в случае измерения потенциала асимметрии заполнялись раствором 0,1 *N* HCl. Оба электрода сравнения *3* и *5* при всех измерениях находились при комнатной температуре: нагревание их было исключено благодаря применению узких длиных сифонов *2* и *4* (45 *см*).

---

* Варка стекол проведена по предложению автора сотрудниками Института стекла Г. С. Богдановой и Е. Орловой, которым автор выражает благодарность.

Асимметрия каломельных электродов не превышала 0,5 mV. Измерение э. д. с. цепи производилось при помощи электронного потенциометра типа ЭПДВ-53, входное сопротивление которого составляло около 500 MΩ. При измерениях обращалось внимание на чистоту поверхности трубок, выступающих над крышкой (чтобы исключить поверхностную проводимость и тем самым избежать возможных искажений результатов измерений).

Электродные свойства были изучены в интервале температур 17—95° C.

Кроме стеклянных электродов в тот же стакан с раствором помещался водородный электрод (на рис. 1 он не показан), у которого в стенках сосуда имелось несколько трещин для осуществления проводимости при измерении потенциала электрода. Измерение потенциала водородного электрода производилось по отношению к каломельному электроду *5*.

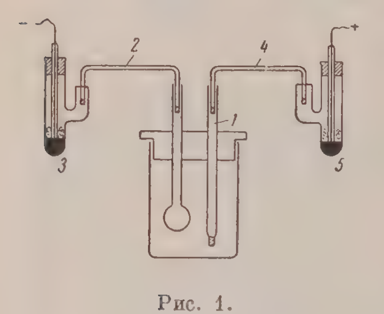


Рис. 1.

Измерение сопротивления электродов производилось методом постоянного тока, при этом в раствор погружались только шарики электродов.

Изучение свойств стеклянных электродов производилось в растворах 10 *N* H_2SO_4; 1 *N* HCl; 0,1 *N* HCl; в интервале pH 3—7 в растворах цитратно-фосфатной буферной системы; в интервале pH 8—11 в растворах борнощелочной системы, а также в щелочных растворах. Буферные смеси готовились из дважды перекристаллизованных солей на кипяченой дистиллированной воде. pH буферных растворов систематически контролировался по водородному электроду.

Электродные характеристики снимались одновременно для всей группы электродов, находящихся в одном и том же буферном растворе. Порядок измерений был следующий: вначале измерялась э. д. с. в 0,1 *N* HCl при всех температурах, затем раствор охлаждался до комнатной температуры, электроды ополаскивались дистиллированной водой, после чего погружались в новый буферный раствор. Измерения производились после

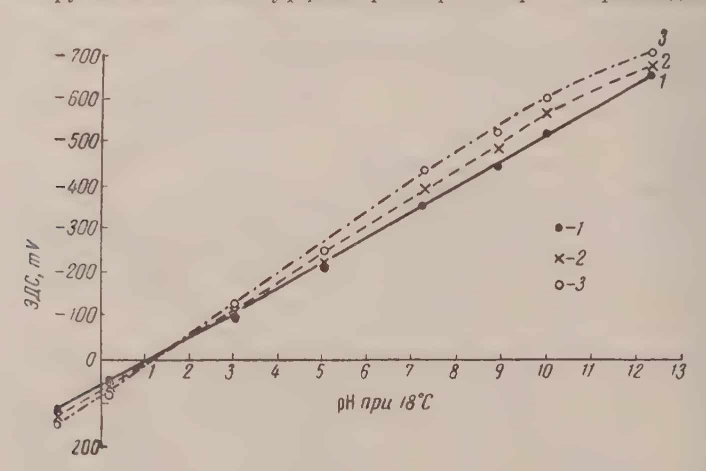


Рис. 2. Характеристики электродов при 25°, 60° и 95° С. По оси абсцисс отложены значения pH, определенные при 18° С.

того как устанавливалась постоянная температура раствора (колебания температуры не превышали ±0,5°C). С указанной группой электродов было проведено последовательно три серии измерений pH буферных растворов.

В табл. 2 приведены средние значения э.д.с. цепи для 15 электродов. Данные относятся к первой и третьей серии измерений, проведенной через полтора месяца после изготовления электродов. Чтобы получить представление о степени взаимозаменяемости электродов, в таблице указаны также средние отклонения величины э.д.с. от среднего значения для всей группы электродов. В той же таблице приведены результаты измерений э.д.с. цепи, составленной из насыщенных каломельного электрода

Таблица 2

pH	17°		25°		40°		60°		80°		95°C	
	Ст. эл-д	Вод. эл-д	Ст. эл-д	Вод. эл-д	Ст. эл-д	Вод. эл-д	Ст. эл-д	Вод. эл-д	Ст. эл-д	Вод. эл-д	Ст. эл-д	Вод. эл-д
0,98 (10N H_2SO_4)	+107±3	—192	±112±3	—181	±126±1	—162	+132±2	—146	+136±2	—127	+144±1	—107
0,17 (1NHCl)	+39 ±6	—258	+45±2	—247	+49±2	—240	+58±2	—229	+69±2	—199	+77±4	—175
1,08 (0,1NHCl)	—	—314	+4±4	—309	+7±5	—298	+9±2	—284	+10±4	—263	+10±4	—235
1,08	—	—	+9±3	—	+10±2	—	+14±3	—	+22±2	—	+18±3	—
3,02	+109±5	—	—109±4	—	—110±4	—	—116±4	—	—122±4	—	—130±3	—
3,03	—93 ±3	—428	—101±3	—423	—105±1	—417	—101±1	—410	—113±1	—399	—117±1	—374
5,05	—214±6	—	—217±6	—	—228±4	—	—244±4	—	—259±4	—	—274±4	—
4,95	—210±2	—535	—215±4	—536	—224±4	—538	—240±2	—529	—252±2	—515	—264±2	—516
7,31	—359±5	—	—358±6	—	—376±4	—	—393±4	—	—415±4	—	—435±3	—
7,36	—374±4	—675	—356±4	—679	—372±4	—685	—392±4	—693	—410±1	—697	—425±2	—685
8,95	—431±6	—	—440±5	—	—457±4	—	—481±2	—	—501±2	—	—519±2	—
8,83	—418±5	—760	—433±2	—764	—460±1	—769	—480±2	—777	—498±1	—782	—512±0	—771
10,03	—520±4	—	—518±4	—	—538±2	—	—564±2	—	—586±2	—	—597±2	—
10,00	—498±3	—827	—500±2	—830	—531±1	—838	—553±1	—848	—570±2	—852	—583±1	—845
12,40	—652±6	—	—647±2	—	—650±2	—	—662±2	—	—668±2	—	—674±2	—
12,48	—632±6	—964	—641±5	—960	—648±2	—949	—655±2	—947	—664±2	—937	—673±2	—941

и водородного электрода в тех же буферных растворах и при тех же температурах.

На рис. 2 сопоставлены электродные характеристики для 25°, 60° и 95° С (соответственно кривые *1*, *2* и *3*).

Используемая в данной работе методика измерения с применением двух каломельных электродов сравнения дает возможность (если пренебречь диффузионными потенциалами) определить разницу в значениях скачков потенциала на границе стекла и раствора по обе стороны мембраны стеклянного электрода. При возрастании pH внешнего раствора наружная поверхность стеклянного электрода приобретает более отрицательный заряд.

Рис. 3

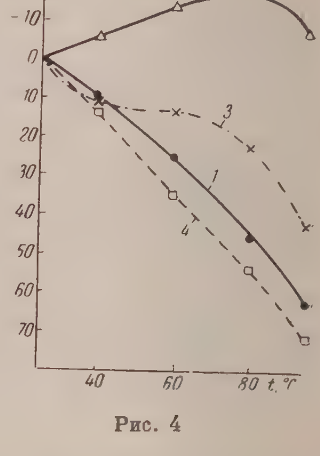


Рис. 4

Рис. 3. *1* — 25°, *2* — 60°, *3* — 95°.

Рис. 4. Изменение значений потенциала водородного электрода в буферных растворах при повышении температуры: *1* — 0,1 *N* HCl; *2* — pH = 10,0; *3* — pH = 12,5; *4* — 10 *N* H_2SO_4

Как видно из рис. 2, в исследованном интервале значений pH от 1,0 до 12,5 при 17—25° С имеет место линейная зависимость между э. д. с. цепи и значением pH раствора с величиной наклона, равной 58—59 mV на единицу pH. При возрастании температуры до 60 и 95° С наклон прямой увеличивается и становится равным соответственно около 63 и 71 mV на единицу pH, однако указанная зависимость сохраняется приблизительно до значений pH = 9—10: при более высоких значениях pH наблюдается заметное отклонение от линейной зависимости.

Для выяснения причин отклонения были измерены значения потенциала водородного электрода при различных температурах во всех использованных в данной работе буферных растворах. Полученные данные приведены в табл. 2 и на рис. 3, где по оси абсцисс отложены значения э. д. с. цепи с водородным электродом, а по оси ординат э. д. с. цепи со стеклянным электродом при 18° С. При таком сопоставлении результатов измерений полностью исключаются из рассмотрения значения диффузионных и термодиффузионных скачков потенциала. Как видно на рис. 3, зависимость имеет прямолинейный характер с наклоном 45°, как при 25° С (кривая *1*), так и при температуре 60 и 95° С (кривые *2* и *3*). Это обстоятельство указывает на то, что потенциал стеклянного электрода изменяется в такой же мере, в какой изменяется потенциал водородного электрода. Однако при 95° С в случае щелочных растворов со значением pH выше 12,5 (при 18° С) упомянутый параллелизм между водородным и стеклянным электродом несколько нарушается, о чем свидетельствует выпадание верхних точек на кривых рис. 3 и 5 (приблизительно на 10—12 mV).

Это отклонение, по-видимому, следует отнести за счет специфического

взаимодействия литиевого стекла с раствором. Основная же доля отклонения (рис. 2) связана с изменением истинных значений pH растворов при увеличении температуры.

На рис. 4 приведены экспериментальные данные по измерению потенциала водородного электрода в буферных растворах при различных температурах. Значение потенциала водородного электрода при 25° C условно приняты за нуль. Как видно из рис. 4, характер температурной зависимости потенциала водородного электрода весьма различен для различных буферных растворов. Так, в случае водородного электрода в 0,1 *N* растворе соляной кислоты (кривая *1*) при увеличении тем-

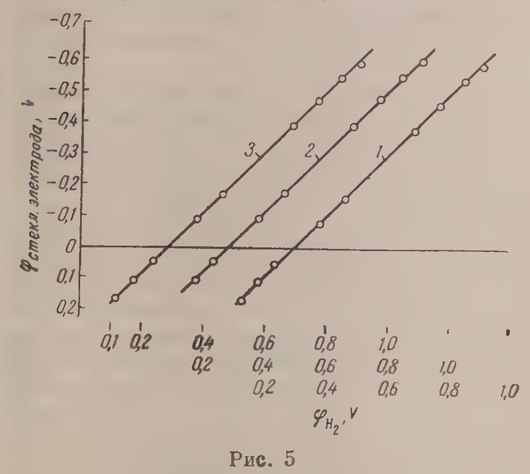


Рис. 5

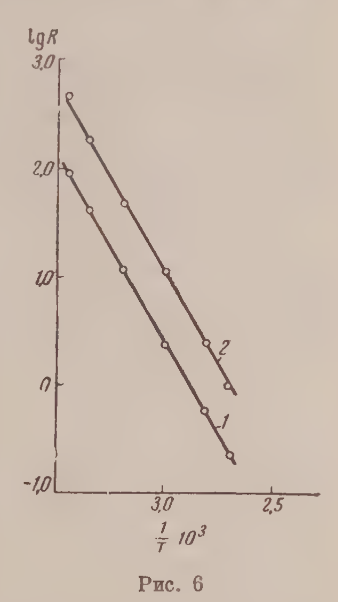


Рис. 6

Рис. 5. *1* — № 490; *2* — № 491; *3* — № 494

Рис. 6. Зависимость сопротивления стеклянных электродов от температуры. *1* — № 490, *2* — № 494

пературы до 80° C значения потенциала становятся более положительными, смещаясь приблизительно на 60 mV; в случае раствора щелочи с pH = 12,5 (при 18° C) потенциал водородного электрода также становится более положительным приблизительно на 30 mV (кривая *3*), в то время как следовало бы ожидать значительного изменения потенциала электрода в сторону более отрицательных значений. Для раствора с pH=6,4 и 8,9 (на графике данные не приведены), а также с pH = 10 кривые температурной зависимости проходят через максимум (в области температур 70—80° C). Из рис. 2 и 4 видно, что изменение э. д. с. с температурой в случае буферного раствора с pH = 10 значительно больше, чем в случае раствора с pH = 12,5.

Исходя из найденных закономерностей по изменению э. д. с. со стеклянным и водородным электродом при повышенных температурах, а также из представления о том, что стенка стеклянного электрода может быть рассмотрена как два водородных электрода, обращенных навстречу друг другу, можно считать, что изменение э. д. с. с температурой в основном определяется суммарным эффектом изменений скачков потенциала на внутренней и внешней границе мембраны стеклянного электрода в соответствующих растворах. Отсюда следует вывод о том, что при заданном значении pH раствора, в который погружен стеклянный электрод, доля изменения э. д. с. с температурой, относящаяся только к границам стекло — раствор, зависит от pH и химического состава раствора, находящегося внутри электрода. Поскольку химический состав раствора внутри

электрода остается постоянным, то корректирование изменения скачка потенциала на внутренней границе стеклянного электрода с температурой принципиально возможно осуществить довольно точно. Однако корректирование изменения величины скачка потенциала на внешней границе стеклянного электрода возможно при условии, если известна истинная зависимость изменения потенциала водородного электрода с температурой в данном растворе. Как следует из сказанного, точное определение абсолютных значений pH растворов при помощи стеклянных электродов (независимо от конструкции электрода и качества электродного стекла) представляет собой сложную задачу.

Заметим, что в существующих автоматических устройствах по корректированию влияния температуры на показания стеклянного электрода (при помощи которых значения pH приводятся к 20° или 25° С), предполагается независимость коэффициента коррекции от величины pH и состава раствора.

На рис. 5 представлены для сопоставления экспериментальные данные по измерению потенциала стеклянных электродов, приготовленных из трех сортов литиевого стекла (490 — кривая *1*; 491 — кривая *2* и 494 — кривая *3*), а также потенциала водородного электрода (в тех же растворах) при температуре 95° С. Результаты измерений при 25 и 60° С ввиду их полной идентичности не приводятся.

Как видно из рис. 5, электродные характеристики всех трех сортов стекла идентичны.

Совпадение электродных свойств литиевых стекол указанных составов (табл. 1) показывает, что относительное содержание лантана и цезия в стекле может изменяться от значения 1,67 (в случае стекла 491) до 1,00 (в случае стекла 490). Этот вывод важен в том отношении, что при варке стекла не всегда удается сохранить заданное соотношение исходных компонентов ввиду различной летучести при высоких температурах.

Высокая чувствительность литиевых стеклянных электродов при температуре выше 60° С (рис. 2 и 5) в области сильнокислых растворов (вплоть до 10 *N*) указывает на возможность в ряде случаев их использования для оценки кислотности растворов (используя при этом, для повышения точности, калибровочные кривые).

Измерены значения потенциалов асимметрии исследованной группы электродов непосредственно после их изготовления, а также спустя четыре месяца. Среднее значение потенциалов асимметрии (в 0,1 *N* соляной кислоте) при 25° С лежит в интервале — 2±3 mV, а при 60 и 90° С в интервале — 7±3 mV. Указанные средние значения сохраняются постоянными во времени. Потенциал асимметрии отдельного электрода при температуре выше 60° С сохраняется постоянным во времени и не изменяется с температурой (в пределах ±1 mV).

Сопротивление электродов при 25° С составляет около 200±50 MΩ, которое с увеличением температуры до 60 и 95°С снижается соответственно до значения 9±1 и 0,9±0,1 MΩ: Для измерения pH при всех температурах с успехом может быть использован стандартный потенциометр типа ЛП-5.

На рис. 6 показана зависимость сопротивления электродов от температуры. Как видно из рис. 6, зависимость не изменяется при уменьшении отношения содержания цезия и лантана в стекле (прямая *1* для стекла 490 и прямая *2* — для 494). Интересно заметить, что зависимость сопротивления от температуры для электродов из литиевого стекла, а также из стекла ЭС-1, практически одна и та же.

Существенной характеристикой электродов из литиевого стекла является относительно их хорошая взаимозаменяемость, что имеет большое значение при массовом использовании. Как следует из табл. 2, при температурах выше 40° С, для которых применение электродов из литиевого стекла представляет наибольший интерес, взаимозаменяемость лежит в пределах ±3, а при температуре 17—25° ±6 mV.

Таким образом из литиевого стекла можно получить прочные взаимозаменяемые электроды с точностью измерения около $\pm 0{,}1$ единицы pH. Во многих случаях контроля технологических процессов, а также лабораторных исследований, указанная точность является вполне достаточной.

Выводы

1. Исследованы электродные свойства стеклянных электродов из литиевого стекла в интервале от 17 до 95° С и в диапазоне значений pH от 1 до 12,5. Измерены также потенциал асимметрии и сопротивление электродов.

2. Найдено, что в указанном интервале температур и pH электроды из литиевого стекла ведут себя аналогично водородному электроду в тех же условиях.

3. Установлено, что электродные характеристики, потенциал асимметрии и сопротивление электродов из литиевых стекол не изменяются при изменении соотношения содержания лантана и цезия в стекле от 1,00 до 1,67.

4. Показано, что уменьшение наклона электродной характеристики при повышенных температурах в области pH$>$9 связано с изменением истинных значений pH самих растворов.

5. Постоянство электродных характеристик стеклянных электродов из литиевого стекла, их взаимозаменяемость, а также хорошая химическая стойкость в кислых и щелочных средах, указывают на возможность изготовления прочных стеклянных электродов для целей контроля многих технологических процессов, протекающих при повышенных температурах.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
2.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Perley, Analyt. Chem, 21, 394, 1949.
2. Н. А. Федотов, Заводск. лаборатория, № 4, 498, 1958.

THE ELECTRODE PROPERTIES OF LITHIUM GLASS

N. A. Fedotov (Moscow)

Summary

In this work the electrode properties of three types of lithium glasses containing different relative amounts of lanthanum and cesium have been studied over the temperature range 17 to 95° C, within the pH limits of 1 to 12.5. In these temperature and pH ranges the glass electrodes have been shown to behave similarly to the hydrogen electrode under the same conditions. The properties of the electrodes were found to be independent of the lanthanum and cesium contents within the range 1.00 — 1.67. It has been shown experimentally that the fall in the slope of the curve at elevated temperatures in the pH region above 9 is connected with a change in the true values of the solutions themselves.

The stability of the electrode characteristics, good interchangeability of the electrodes, as well as resistance to the chemical action of acids and alkalis point out to the possibility of producing reliable lithium glass electrodes for controlling many technological processes taking place at elevated temperatures.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ И УПАКОВКА МОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРОВ В РАЗНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЯХ

А. А. Тагер и Н. М. Гурьянова

В настоящее время считается признанным, что термодинамические свойства растворов высокомолекулярных веществ в значительной степени определяются физическим состоянием полимеров [1]. Закономерности, которые были найдены для гибких полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, оказываются непригодными при рассмотрении высокомолекулярных стекол. Это связано, прежде всего, с тем, что целый ряд высокомолекулярных стекол имеет рыхлую упаковку цепей, и это обстоятельство оказывает влияние на все процессы растворения этих полимеров [1]. Особенно рыхлая упаковка наблюдается у полистирола [2, 3]. Это вполне понятно, если учесть, что плотность упаковки аморфного вещества обусловлена соотношением межмолекулярного притяжения и теплового движения молекул.

Межмолекулярное притяжение всегда способствует образованию плотной упаковки, следовательно, равновесным состоянием любого полимера должна быть плотная упаковка. Скорость установления этого равновесного состояния зависит от подвижности цепей и звеньев цепи. Как межмолекулярное взаимодействие, так и подвижность звеньев определяются химическим строением полимера. Введение в цепь полярных групп вызывает два противоположно направленных эффекта. С одной стороны, увеличивается притяжение между молекулами, с другой стороны, вследствие большей жесткости цепи перемещение молекул затрудняется.

Скорость образования равновесной плотной упаковки должна зависеть от значимости того или другого эффекта. В случае сильно полярных групп (OH, CN, может быть, COOH), как показывает опыт, превалирующим является притяжение и, несмотря на жесткость молекул, плотная упаковка образуется сравнительно быстро [1,4]. Если в цепи отсутствуют сильно полярные группы, а имеется много часто расположенных тяжелых заместителей, то меж- и внутримолекулярное взаимодействие невелики, но возникают пространственные кинетические затруднения для вращения звеньев, и время релаксации возрастает.

Время релаксации звеньев в особенности велико, когда полимер находится в стеклообразном состоянии, значительно ниже температуры его застеклования. При этих условиях цепь полимера можно рассматривать как практически жесткое образование. К последнему случаю относится полистирол при 25 °C. Таким образом, рыхлая упаковка полистирола, которая следует из опытных данных, должна иметь релаксационный характер.

Релаксационный характер рыхлой упаковки полистирола проявляется во влиянии молекулярного веса этого полимера на все термодинамические свойства его растворов [5, 6].

Наблюдающиеся здесь закономерности могут быть объяснены только постепенным разрыхлением упаковки с ростом длины молекулы. По-видимому, малым молекулам для образования плотной упаковки требуется значительно меньше времени, чем большим.

Если рыхлая упаковка стеклообразных полимеров, действительно, связана с большим временем релаксации, то следует ожидать, что этот же полимер, находясь в высокоэластическом состоянии, будет быстро плотно упаковываться (опыт показывает, что полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, имеют всегда более плотную упаковку [1, 2, 7]. В связи с этим представляет интерес исследование термодинамических свойств полимеров выше и ниже их температуры застеклования.

Температурная зависимость осмотического давления растворов полимеров изучалась многими авторами, которые из этой зависимости вычисляли парциальные энталь-

пии смешения по уравнению

$$\Delta \overline{H_1} = \frac{T_1 \Delta \overline{Z}_{1,(T_2)} - T_2 \Delta \overline{Z}_{1(T_2)}}{T_1 - T_2}. \qquad (1)$$

Температурная зависимость давления пара растворителей над растворами полистирола была изучена Бауном с соавторами [8]. Обнаружено, что давление пара толуола над растворами полистирола остается неизменным в очень широком диапазоне температур (от 20 до 80° С). Отсюда был сделан вывод, что величины $\Delta\overline{H}_1$ равны нулю.

Однако уравнение (1) может быть справедливым только в том случае, если предположить, что величины $\Delta\overline{H}_1$, а следовательно, теплота растворения полимеров не зависят от температуры. Такое предположение было молчаливо принято большинством исследователей, и до последнего времени температурная зависимость теплот растворения полимеров никем не изучалась. Первые работы в этой области принадлежат С. М. Липатову [9, 10]. Позднее Шульцем и его сотрудниками [11] были определены теплоты растворения полистирола в толуоле и бензоле при разных температурах. Во всех этих работах наблюдается зависимость теплоты растворения от температуры в определенном диапазоне температур. Шульц, с нашей точки зрения, правильно объяснил эту зависимость образованием пор при охлаждении полистирола. Объяснения С. И. Меерсон и С. М. Липатова [10] нам представляются неправильными, и критика их была дана одним из нас [1]. Там же было показано, что знак изменения теплоты растворения с температурой зависит по закону Кирхгоффа от разности теплоемкости раствора и компонентов. В последней работе [12] С. И. Меерсон и С. М. Липатов, по-видимому, отказались от своих прежних представлений.

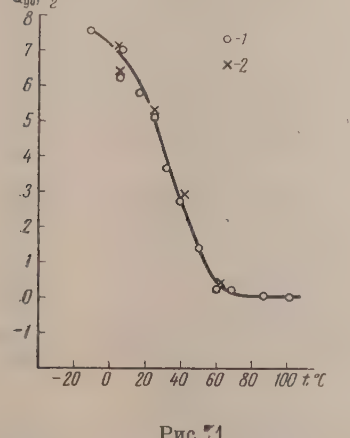


Рис. 1

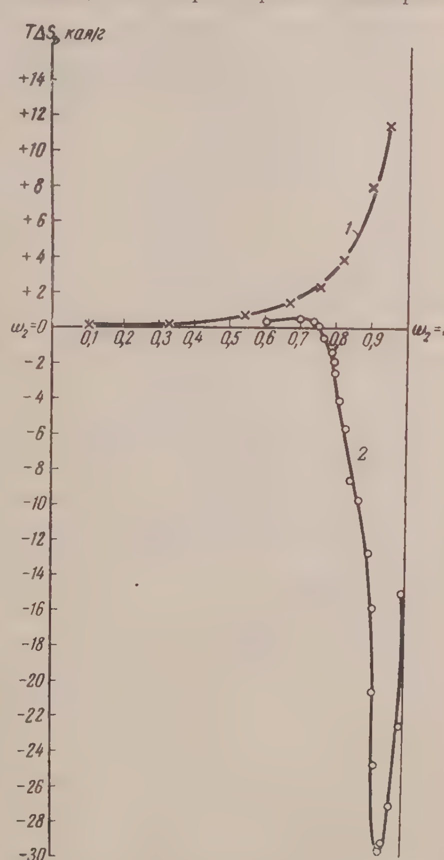


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость теплоты растворения полистирола от температуры: *1* — в этилбензоле; *2* — в толуоле

Рис. 2. Зависимость $T\,\Delta\overline{S}_1$ от состава раствора: *1*—полистирол—толуол (при 70° С); *2* — полистирол — бензол (при 25° С)

В связи с тем, что температурная зависимость теплоты растворения полистирола несомненна, нам представлялось интересным проверить это положение на системе полистирол — этилбензол, так как этилбензол является гидрированным мономером полистирола. Для этой цели нами был взят фракционированный высокомолекулярный образец полистирола с молекулярным весом 327000.

Теплоты растворения определялись в калориметре с переменной температурой, погруженном в оболочку, где температура поддерживалась в течение всего опыта с точностью до 0,02° С; температура комнаты поддерживалась с точностью до 0,2° С. В предварительных опытах подбиралась температура оболочки, необходимая для обеспечения наименьшего температурного хода калориметра, который во всех опытах не превышал 0,003 град/мин. При расчете теплового значения калориметра учитывалось изменение сопротивления нагревателя с температурой. В каждом опыте ампула в калориметре выдерживалась не менее 8 час., а при более высоких температурах — до 13 час. Такая длительная предварительная выдержка обеспечивала как установление теплового равновесия, так и изменение структуры полимера при изменении температуры. Воспроизводимость опытов была всегда очень хорошей (расхождения наблюдались только в третьем знаке).

На рис. 1 представлена зависимость теплот растворения полистирола в этилбензоле и толуоле. Как видно из рисунка, полученная закономерность для системы полистирол-толуол совпадает с найденной Шульцем [11] и с закономерностью, недавно установленной С. И. Меерсон и С. М. Липатовым [12].

Из рисунка видно, что при приближении температуры к температуре застеклования полистирола величина теплового эффекта растворения в этилбензоле становится равной нулю и при дальнейшем увеличении температуры остается постоянной. Поскольку мы имеем дело с гидрированным мономером полистирола, из этого опыта можно сделать вывод, что в высокоэластическом состоянии полистирол имеет упаковку, близкую к упаковке этилбензола [2].

Мы воспользовались данными работы [8], из которой видна независимость давления пара толуола от температуры, и подсчитали величины $\Delta\overline{Z}_1$ во всем диапазоне составов растворов. При 80° С теплота растворения полистирола в толуоле равна нулю (рис. 1). Следовательно, для этой температуры изменение энтропии может быть рассчитано по уравнению $T\Delta\overline{S}_1 = -\Delta\overline{Z}_1$. Результаты расчета показаны на рис. 2, на котором для сравнения приведена кривая зависимости $T\Delta\overline{S}_1 = f(\omega_2)$ для системы полистирол — бензол [3]. Из рисунка видно, что при 80° С порядок величин $\Delta\overline{S}_1$ такой же, как в системах полиизобутилен — изооктан [13] или поливинил — ацетон [1].

Таким образом, эти данные подтверждают высказанное нами предположение: при повышении температуры время релаксации согласно уравнению $\tau = \tau_0 e^{U/kT}$ постепенно уменьшается, гибкость цепей полистирола лучше реализуется и поэтому цепи плотнее упаковываются. Так как сорбционная способность увеличивается с увеличением гибкости цепи и уменьшается с повышением плотности их упаковки [1], то неизменность ее в широком диапазоне температур объясняется взаимной компенсацией обоих эффектов.

Установленный характер зависимости изменения плотности упаковки от температуры, по-видимому, является общим для всех полимеров.

Такая трактовка полученных экспериментальных данных полностью согласуется с термодинамическим рассмотрением этого вопроса. Если $\partial Q/\partial T < 0$, это означает, что $-\Delta C_p < 0$, т. е. $\Delta C_p > 0$. Следовательно, теплоемкость раствора больше суммы теплоемкости отдельных компонентов. Это возможно только в том случае, если в растворе появляются новые степени свободы. При растворении полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, степень гибкости цепи мало меняется, поэтому теплоемкость раствора не должна отличаться от суммы теплоемкостей компонентов ($\Delta C_p = 0$ и $\partial Q/\partial T = 0$). При растворении стеклообразных полимеров растворитель оказывает пластифицирующее действие и гибкость цепи в растворе возрастает, что приводит к увеличению числа степеней свободы и отклонению теплоемкости от аддитивности,— факт, наблюдавшийся С. М. Скуратовым [14] ($\Delta C_p > 0$ и $\partial Q/\partial T < 0$).

Факт наличия температурной зависимости теплот растворения ряда полимеров [10—12] заставляет нас очень осторожно подходить к использованию уравнения (1). Первоначально для вычисления парциальных теплот разбавления по этому уравнению исследователи брали значения осмотических давлений или давлений пара при температурах, отличающихся на 10°. В последних работах этот диапазон температур доходит до 40°. Нужно отметить, что измерения производятся в том диапазоне температур, в котором наблюдается наиболее сильная температурная зависимость теплоты растворения, что является совершенно недопустимым.

Уравнение (1) может применяться для тех растворов полимеров и для тех диапазонов температур, для которых доказано отсутствие температурной зависимости теплоты растворения, например, для растворов натурального каучука или поливинилацетата [12]. Однако и в этих случаях это уравнение часто не может дать точных результатов. Дело в том, что даже при $\Delta\bar{H}_1 = 0$ имеет место зависимость

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta\bar{Z}_{1(T_2)}}{\Delta\bar{Z}_{1(T_1)}},$$

т. е. изменение величин $\Delta\bar{Z}_1$ есть линейная функция температуры. Следовательно, значительные изменения осмотического давления с температурой могут отвечать очень незначительным изменениям в энтальпии и, наоборот, значительным изменениям в энтальпии могут отвечать незначительные изменения осмотического давления с температурой.

Только неправильным применением уравнения (1) можно объяснить нулевые значения парциальных теплот разбавления, полученные в работе [8] для системы полистирол — толуол в области очень высоких концентраций полистирола. В действительности в растворах полистирола в этой области концентрации величины $\Delta\bar{H}_1$ примерно равны — 30 *кал/г* [3].

Из всего вышеизложенного вытекает, что имеющиеся в литературе данные по величинам ΔH_1, полученные по уравнению (1) для растворов полистирола, нитроцеллюлозы и других стеклообразных полимеров являются неверными. Значительно более точные величины $\Delta\bar{H}_1$ и $\Delta\bar{H}_2$ получаются при графическом методе вычисления парциальных величин [3].

Выводы

1. В работе определены интегральные теплоты растворения полистирола в собственном гидрированном мономере — этилбензоле в широком диапазоне температур (—13° до +113° С).

2. Из работы следует, что по мере повышения температуры теплота растворения уменьшается и, начиная с 70° С, становится равной нулю. При 70° С кривая зависимости $T\,\Delta\bar{S}_1 = f(\omega_2)$ такая же, как у гибких полимеров. Все это подтверждает высказанное предположение: при повышении температуры время релаксации уменьшается, гибкость цепей полистирола реализуется лучше и поэтому цепи плотнее упаковываются.

Уральский государственный университет
Свердловск

Поступила
18.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, Диссертация, Физ. хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва, 1956.
2. А. А. Тагер и В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 14, 367, 1952.
3. А. А. Тагер и Ж. Домбек, Коллоидн. ж., 15, 69, 1953.
4. А. А. Тагер и Л. К. Косова, Коллоидн. ж., 17, 391, 1953.
5. А. А. Тагер, Р. В. Кривокорытова и П. М. Ходоров, Докл. АН СССР, 100, 741, 1955.
6. Т. В. Гатовская, В. А. Каргин и А. А. Тагер, Ж. физ. химии, 29, 883, 1955.

7. А. А. Тагер, Л. К. Косова, Д. Ю. Карлинская и И. А. Юрина, Коллоидный ж., 17, 315, 1955.
8. E. H. Bawn, F. J. Freeman, A. K. Kamaliddin, Trans. Faraday Soc., 46, 677, 1950; E. H. Bawn a. M. A. Walid, J. Poll. Sci 12, 109, 1954.
9. С. М. Липатов, Докл. АН СССР, 48, 434, 1945.
10. С. М. Липатов и С. И. Меерсон, Коллоидн. ж., 12, 122, 1950.
11. G. V. Schulz und K. Gunner, Z. angew. Chem., 65, 349, 1953; K. Gunner und G. V. Schulz, Naturwissenschaften, 40, 164, 1953.
12. С. М. Меерсон и С. М. Липатов, Коллоидн. ж., 18, 447, 1956.
13. А. Тагер и В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
14. С. М. Скуратов, Коллоидн. ж., 9, 133, 1947.

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE HEAT OF DISSOLUTION AND THE PACKING OF POLYSTYRENE MOLECULES IN VARIOUS PHYSICAL STATES

A. A. Tager **and** ***N. M. Guryanova*** *(Sverdlovsk)*

Summary

In the investigation the integral heats of solution of polystyrene in its own hydrogenated monomer ethylbenzene have been determined over a wide range of temperatures (—13 to 113°). The heats of solution were found to decrease with rise in temperature and to become zero beginning with 70° C. At this temperature the plot of the equation $T\,\Delta\overline{S}_1=f(w_2)$ is the same as for flexible polymers. All this supports the assumption made that the relaxation time decreases with rise in temperature, the flexibility of the polystyrene chains being sacilitated and the chains. therefore, becoming more densely packed.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

ЧИСЛО КРИСТАЛЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ СЕРЕБРА ТОКОМ ПЕРЕМЕННОГО НАПРАВЛЕНИЯ

А. Т. Ваграмян и А. П. Попков

Одним из последних достижений в области электроосаждения металлов является использование тока, периодически меняющего свое направление по заданному режиму времени (так называемый реверсированный ток) [1]. Применение реверсированного тока позволяет в ряде случаев значительно улучшать структуру электролитических осадков. Это улучшение можно было бы связать с тем, что осаждение металла ведется при повышенных плотностях тока, по сравнению с электролизом, проводимым постоянным током. В результате повышенной плотности тока, а следовательно, и повышенной поляризации электрода увеличивается вероятность возникновения новых кристаллов на энергетически менее выгодных участках поверхности, что приводит к образованию осадков с мелкокристаллической структурой. Однако подобное объяснение не применимо, когда выделение металла сопровождается концентрационной поляризацией. В результате периодического изменения направления тока в приэлектродном слое увеличивается концентрация ионов металла, и во время катодной поляризации потенциал электрода не возрастает, а, наоборот, снижается. Поэтому причины образования мелкокристаллических осадков при наличии значительной концентрационной поляризации остаются невыясненными.

Экспериментальная часть

В настоящей работе сделана попытка количественного определения числа кристаллов, образующихся на поверхности электрода, и выяснения причин изменения структуры при осаждении серебра из азотнокислых растворов током переменного направления.

Как известно, при электроосаждении металлов на одноименных катодах (например, при осаждении серебра на серебряном электроде) число кристаллов, образующихся при данном потенциале, зависит от состояния поверхности электрода [2]. Состояние же поверхности электрода, находящегося в растворе, меняется под влиянием весьма разнообразных факторов, и поэтому число образующихся на катоде кристаллов не остается постоянным от опыта к опыту, хотя при многократном их повторении усредненные значения характеризуют условия электролиза. В связи с этим для определения зависимости числа образующихся кристаллов от условий электролиза проводилось много опытов, и на основании полученных данных определялось среднее арифметическое число кристаллов, отвечающее данным условиям. Подсчет кристаллов производился под микроскопом. Большинство кристаллов имело ясные очертания, что позволяло достаточно точно определять их число. Исследования проводились в условиях, когда число образующихся на электроде кристаллов не превышало 100—120.

На рис. 1 представлены кривые зависимости числа кристаллов от напряжения, полученные при электроосаждении серебра в $2N$ $AgNO_3$+ +$2N$ KNO_3 на серебряном электроде с предварительной выдержкой его в растворе без тока в течение одной минуты. Из рис. 1 следует, что число кристаллов закономерно увеличивается с ростом напряжения. При сравнении кривой *1* с кривыми *2*, *3*, *4* видно, что после предварительной анодной поляризации электрода наблюдается резкое увеличение числа кристаллов. Из кривых также следует, что с увеличением продолжительности предварительной анодной поляризации количество образующихся

кристаллов возрастает до определенного значения и дальнейшее увеличение продолжительности анодной поляризации (кривые *4* и *5*) не влияет существенно на число образующихся кристаллов. На рис. 2 показана зависимость числа кристаллов от напряжения, полученная в более концентрированном растворе. Сопоставление рис. 1 и 2 показывает, что в концентрированных растворах эффект увеличения числа кристаллов после

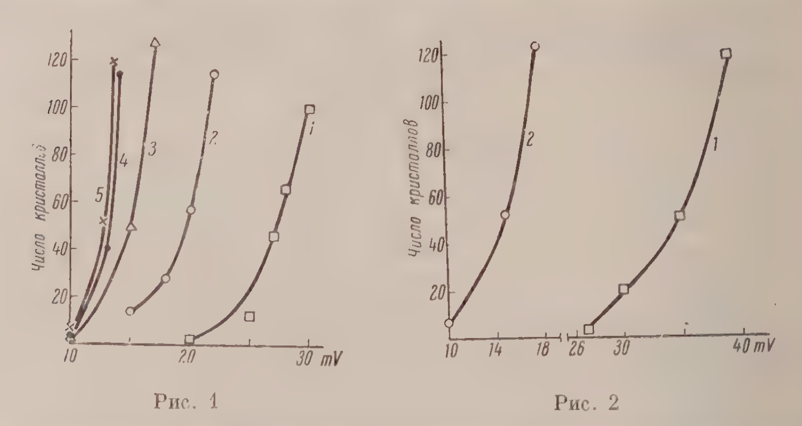


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость числа образующихся кристаллов (среднее из двадцати опытов) от напряжения и времени предварительной анодной поляризации серебряного электрода. *1*—постоянный ток; *2*, *3*, *4* и *5*—то же, но электрод предварительно поляризовался анодно соответственно в течение 10, 20, 30 и 60 сек.

Рис. 2 . Зависимость числа образующихся на электроде кристаллов (среднее из двадцати опытов) от напряжения ($4N$ $AgNO_3$ + $2N$ KNO_3): *1* — постоянный ток; *2* — серебряный электрод предварительно поляризовался анодно в течение 10 сек.

предварительной анодной поляризации еще больше. Увеличение числа кристаллов серебра при предварительной кратковременной анодной поляризации электрода можно объяснить двумя причинами.

1. Известно, что число образующихся кристаллов зависит от состояния поверхности электрода, и чем пассивнее электрод, тем меньше возникает кристаллов. Поскольку пассивирование электрода обусловлено в данном случае адсорбцией поверхностно-активных веществ, анодная поляризация может способствовать окислению и удалению поверхностно-активных веществ, что приводит к активированию поверхности электрода, а следовательно, и к увеличению числа кристаллов.

2. Другая возможная причина увеличения числа кристаллов после кратковременной анодной поляризации может заключаться в возникновении новых активных центров за счет преимущественного растворения мелких кристаллов серебряного электрода. Согласно теории электрокристаллизации [3], зависимость потенциала электрода от размера растущего кристалла $\varphi = f(r)$ выражается уравнением:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{2M\sigma}{dnF}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right),$$

где φ_1— равновесный потенциал кристалла с радиусом r_1; φ_2— потенциал достаточно большого кристалла с радиусом r_2; M — молекулярный вес; σ — поверхностное натяжение; d — плотность.

Если потенциал достаточно большого кристалла принять за потенциал вспомогательного электрода из того же металла, то

$$\eta = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{2M\sigma}{dnFr_1}.$$

[з уравнения следует, что чем меньше размер кристалла r_1, тем более трицателен его потенциал, а следовательно, и скорость его растворения олжна быть больше скорости растворения крупных кристаллов. Если итать, что анодное перенапряжение обусловлено замедленностью растворения и химическая составляющая перенапряжения практически отсутствует, то при нодной поляризации будут, в основном, расторяться острые выступы кристаллов, что приедет к резкому увеличению общего числа акивных участков на поверхности электрода.

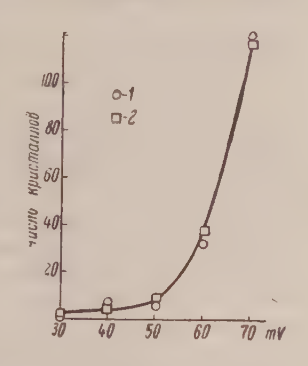


Рис. 3. Зависимость числа кристаллов (среднее из двадати опытов) от напряжения ($2N AgNO_3 + 2N KNO_3$): — постоянный ток; 2 — платиновый электрод предварительно поляризовался анодно в течение 30 сек.

Высказанные выше предположения о причинах увеличения числа кристаллов при предварительной анодной поляризации легко проверить. Так, если считать, что увеличение числа кристаллов связано с частичным окислением адсорбированных поверхностно-активных веществ, а не с растворением мелких кристаллов электрода, то аналогичный эффект увеличения числа кристаллов можно наблюдать при электроосаждении серебра на нерастворимом электроде. Для проверки этого предположения проводились опыты на платиновом катоде. На рис. 3 показана зависимость числа кристаллов от напряжения, полученная при осаждении серебра в $2N$ $AgNO_3 + 2N$ KNO_3 на платиновом катоде постоянным током и с предварительной анодной поляризацией электрода в течение 30 сек. Как видно из кривой, число кристаллов, образующихся при осаждении постоянным током и с предварительной анодной поляризацией, совпадает. Это



Рис. 4. Изменение перенапряжения со временем при поляризации электрода током, изменяющим свое направление ($2N AgNO_3 + 2N KNO_3$).

указывает на то, что при анодной поляризации не происходит активирования поверхности платинового электрода за счет окисления и удаления поверхностно-активных веществ, тогда как предварительная анодная поляризация серебряного электрода резко увеличивает число активных центров кристаллизации.

При снятии поляризационных кривых на серебряном и платиновом электродах также было обнаружено их существенное различие. На рис. 4 представлена осциллограмма, снятая при осаждении серебра на серебряном электроде. На оси ординат отложены значения перенапряжения ($-\eta_k$ и $+\eta_a$), а на оси абсцисс — время. Из кривой видно, что в момент включения тока без предварительной анодной поляризации (точка *а*) вначале наблюдается повышенное значение поляризации катода, что обусловлено пассивированием поверхности. При переключении тока (точка *б*) поля-

ризация смещается в положительную область (участок кривой *в г*), и последующее изменение направления тока (точка *г*) приводит к плавному увеличению $\eta_к$ (участок *дс*). Медленное возрастание $\eta_к$ после предварительной анодной поляризации указывает на активирование поверхности электрода, по всей вероятности, за счет интенсивного растворения мелких кристаллов.

Преимущественное растворение острых выступов и мелких кристаллов связано как со слабой адсорбцией на них различного рода чужеродных частиц*, так и с их большей упругостью растворения по сравнению с крупными кристаллами. В результате этого резко возрастает число активных участков на поверхности электрода и при последующем изменении направления тока возникает значительно больше кристаллов. При снятии поляризационной кривой на нерастворимом платиновом электроде независимо от того, поляризуется он предварительно анодно или нет, активирования не происходит, и в момент включения тока наблюдается резкий скачок потенциала, что указывает на пассивное состояние поверхности электрода.

Резюмируя вышеизложенное, можно отметить, что увеличение числа кристаллов на серебряном электроде после предварительной анодной поляризации связано с увеличением общего числа активных центров на поверхности электрода за счет растворения энергетически более выгодных участков поверхности.

Выводы

1. Показано, что при электроосаждении серебра с предварительной анодной поляризацией электрода число кристаллов, образующихся на катоде, резко увеличивается по сравнению с числом кристаллов, образующихся при поляризации катода постоянным током.

2. Показано, что обнаруженное явление не имеет места на нерастворимом платиновом электроде.

3. Высказано предположение, что увеличение числа кристаллов при электроосаждении серебра реверсированным током связано с увеличением числа активных центров на поверхности электрода за счет преимущественного растворения острых выступов и мелких кристаллов

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
26.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Т. Бахвалов, Юбилейный сборник научных трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота. Металлургиздат, 1950, стр. 222; Ю. Я. Вене, С. А. Николаева, Ж. физ. химии, 29, 811, 1955; А. М. Озеров, Ж. прикл. химии, 20, 62, 1957.
2. А. Т. Ваграмян, Ж. физ. химии, 14, 1130, 1940.
3. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов. М. 1950.
4. Ж. Г. Де-Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции. М.—Л., 1936.

THE NUMBER OF CRYSTALS FORMED IN THE REVERSED CURRENT DEPOSITION OF SILVER

***A. T. Vagramyan* and *A. P. Popkov* (*Moscow*)**

Summary

It has been shown that in the deposition of silver with preliminary anodic polarization of the electrode the number of crystals formed at the cathode rises sharply as compared with that formed on its direct current polarization.

This effect has been found to be absent with the insoluble platinum electrode.

It has been suggested that the increase in the number of crystals is associated with the increase in the number of active centers on the electrode surface due to the preferential dissolution of sharp peaks and small crystals.

* Как известно, адсорбция, обусловленная силами ван-дер-Ваальса, больше на гранях крупных кристаллов и углублениях в отличие от адсорбции, вызванной электростатической поляризацией [4].

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА НА ГЕРМАНИИ

Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик

В последнее время германий получил большое практическое применение в полупроводниковой технике. При изготовлении ряда полупроводниковых приборов используются электрохимические методы обработки поверхности германия. В связи с этим интересно изучить кинетику ряда электрохимических реакций, протекающих на монокристаллическом германии с определенными электрофизическими свойствами.

В ранее выполненных нами работах [1, 2] мы исследовали кинетику анодного растворения германия. Было установлено, что процесс анодного растворения германия существенно зависит от типа проводимости германия, величины его удельного сопротивления и времени жизни неосновных носителей тока. Было интересно также провести аналогичные исследования для другой очень важной электрохимической реакции — катодного выделения водорода.

В литературе имеются две противоречащие друг другу работы, касающиеся перенапряжения водорода на германии. Тайнтон [3] на основании изучения влияния примесей германия в цинковых электролитах пришел к выводу, что германий относится к числу металлов с низким перенапряжением водорода. В противоположность этому А. Г. Печерская и В. В. Стендер [4] установили, что величина перенапряжения водорода на германии велика. Авторами получена линейная зависимость потенциала германиевого катода от логарифма плотности тока в интервале от 10^{-3} до 10^{-1} А/*см*^{2}, причем коэффициент b уравнения Тафеля равен 0,23. Следует особо отметить, что обе эти работы не учитывали свойства германия как полупроводника и, кроме того, не ставили своей целью исследовать механизм реакции.

Экспериментальная часть

Процесс выделения водорода на германии изучался нами методом поляризационных кривых, которые снимались в интервале плотностей тока от 10^{-5} до 10^{-1} А/*см*^{2} в 0,1 N растворах HCl при 20°.

Конструкция электролизера и германиевого катода была идентична конструкции, описанной ранее и применявшейся для изучения анодной реакции растворения германия [1]. Потенциал германиевого катода измеряли против водородного электрода в том же растворе при помощи катодного вольтметра. Все кривые снимались в атмосфере водорода, причем перед каждым опытом катодную ячейку насыщали в течение 6 час. очищенным водородом, содержавшим не более 0,0005% кислорода. Для получения устойчивых и воспроизводимых ($\pm$ 10 mV) значений потенциала перед каждым снятием кривой катод предварительно поляризовали в течение одного часа при плотности тока $I = 10^{-2}$ А/*см*^{2}, причем при каждом замере потенциала германиевый катод выдерживали при соответствующей плотности тока до постоянного значения потенциала.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показана зависимость перенапряжения водорода от логарифма плотности тока на монокристаллах германия электронного и дырочного типа проводимости. В обоих случаях удельное сопротивление германия составляло 1,0Ω *см*, диффузионная длина неосновных носителей тока 0,6 *мм* и кристаллографическая ориентация 111. Как видно из рис. 1, кривые для германия электронного и дырочного типов проводимости совпадают и состоят из трех линейных участков с коэффициентами наклона $в$ = 0,12; 0,47 и 0,12 V соответственно.

Численное значение перенапряжения водорода на германии оказалось, вопреки мнению Тайнтона [3] и в согласии с А. Г. Печерской и В. В. Стен-

дером [4], весьма значительным и близким к значению перенапряжения водорода на цинке и кадмии [5].

По аналогии с процессом анодного растворения германия [1] следовало ожидать, что кинетика электрохимического выделения водорода должна зависеть от электрофизических параметров германия и особенно от типа его проводимости. Однако полученные экспериментальные данные не подтверждают этого предположения. Полное совпадение поляризационных кривых, снятых на германии электронного и дырочного типов проводимости, свидетельствует о том, что кинетика выделения водорода на германии не зависит от типа его проводимости. Это явление, по-видимому, можно объяснить следующим обстоятельством. В процессе анодного растворения германия происходит разрушение кристаллической решетки. Разрыв валентных связей в кристалле германия должен зависеть не только от природы электролита, но и от скорости диффузии дырок к границе раздела полупроводник — электролит. Реакция выделения водорода, не связанная с разрушением кристаллической решетки германия, протекает с потреблением электронов и должна в гораздо большей степени зависеть от строения двойного слоя, а не от явлений, происходящих в полупроводнике.

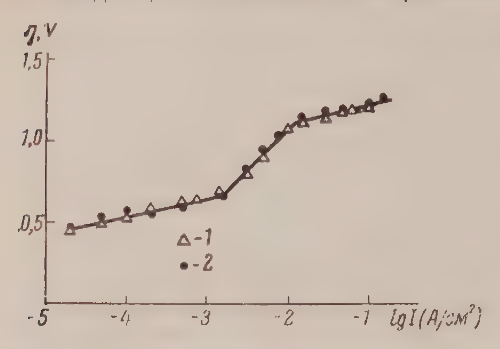


Рис. 1. Перенапряжение водорода на германии электронного и дырочного типов проводимости: *1* — германий *n*-типа; *2* — германий *p*-типа

Поскольку тип проводимости не оказывает влияния на кинетику выделения водорода на германии, не представлялось целесообразным проведение дальнейших работ по изучению влияния величины удельного сопротивления германия и диффузионной длины неосновных носителей тока на этот процесс.

Следует отметить, что полученные в настоящей работе опытные данные опровергают мнение Браттайна и Гарретта [6] о том, что катодная реакция на германии должна определяться типом его проводимости.

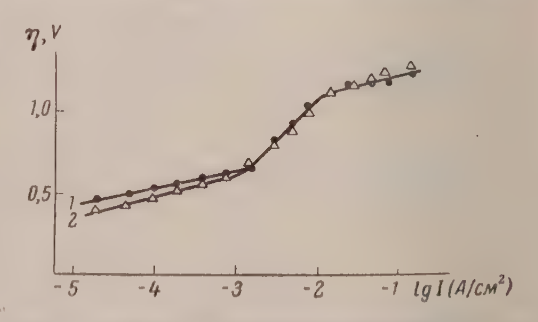


Рис. 2. Влияние добавки лимоннокислого натрия на перенапряжение водорода на германии: *1* — 0,1 *N* HCl; *2* — 0,1 *N* HCl + + 0,001 *M* $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 5H_2O$

Из рис. 1 видно, что линейная зависимость между перенапряжением и логарифмом плотности тока соблюдается в относительно узких интервалах плотностей тока. В некоторой области потенциалов кривая претерпевает резкие изломы. В интервале плотностей тока $\sim 10^{-5}$—10^{-3} и $\sim 10^{-2}$—10^{-1} *А/см²* зависимость между перенапряжением и плотностью тока соответственно описывается следующими уравнениями:

$$\eta = 0{,}97 + 0{,}12 \lg I \quad \text{и} \quad \eta = 1{,}33 + 0{,}12 \lg I.$$

Кривая на рис: 1 напоминает аналогичные кривые, полученные Я. М. Колотыркиным и Л. А. Медведевой [7] на кадмии, таллии и свинце.

торы связывают полученные изломы кривой с потенциалом нулевого заряда этих металлов.

В литературе отсутствуют опытные данные о потенциале нулевого заряда германия. Согласно расчету по уравнению Р. М. Васенина [8], он равен — 0,34 V; по Е. А. Укше и А. И. Левину [9] —0,63 (—0,47) V и по уравнению Л. И. Антропова [10] —0,26 V.

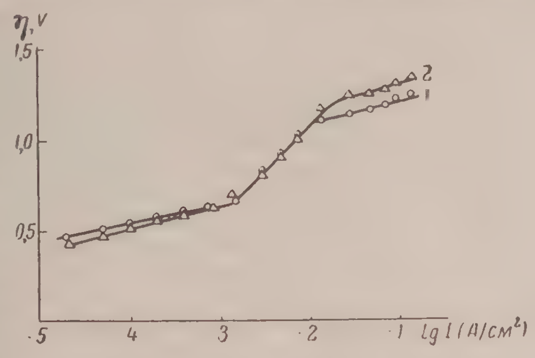


Рис. 3. Влияние добавки йодистого тетраэтиламмония на перенапряжение водорода на германии: *1* — 0,1 *N* HCl; *2* — 0,1 *N* HCl + 0,001 *M* $[(C_2H_5)_4N]J$

Поляризационная кривая рис. 1 имеет изломы при потенциалах ~— 0,65 и —1,10V. Если считать, что излом кривой связан с прохождением через нулевую точку, как это было показано Я. М. Колотыркиным и Л. А. Медведевой для свинца, кадмия и таллия [7], то значение потенциала нулевого заряда германия должно быть равным или более отрицательным, чем —0,6 V.

Для выяснения причин излома кривой $\eta - \lg I$ и возможности связи этого явления с потенциалом нулевого заряда германия нами были сняты поляризационные кривые в 0,1 *N* растворе HCl с добавками анионоактивных (лимоннокислый натрий), катионоактивных (йодистый тетраэтиламмоний) и молекулярных поверхностноактивных веществ (октиловый спирт) (рис. 2—4).

Из рис. 2—4 ясно видно, что излом кривой $\eta - \lg I$ связан с потенциалом нулевого заряда, значение которого для германия должно лежать в интервале потенциалов от ~—0,6 до —1,1 V.

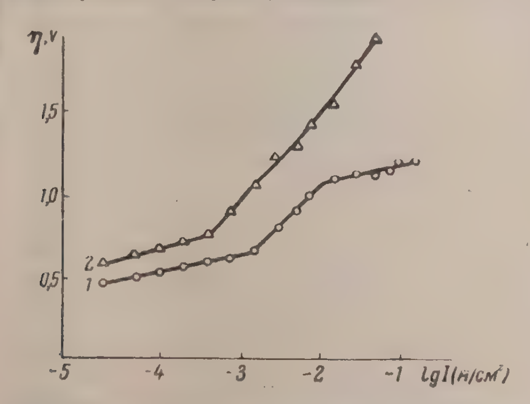


Рис. 4. Влияние добавки октилового спирта на перенапряжение водорода на германии: *1* — 0,1*N* HCl; *2* — 0,1 + HCl *N* 0,001 *M* $C_8H_{17}OH$

Согласно теории замедленного разряда А. Н. Фрумкина [5], в кислых растворах разряд ионов водорода на положительно заряженной поверхности катода идет легче, чем на отрицательно заряженной поверхности. В этих же растворах адсорбция поверхностноактивного аниона должна снижать перенапряжение водорода в области потенциалов, более положительных, чем потенциал нулевого заряда.

Адсорбция поверхностноактивного катиона должна повышать перенапряжение водорода при потенциалах, соответствующих отрицательному заряду поверхности электрода. Увеличение перенапряжения водорода при адсорбции молекулярной добавки должно быть особенно заметно при потенциалах, не очень далеко отстоящих от потенциала нулевого заряда.

Полученные экспериментальные данные полностью соответствуют положениям теории замедленного разряда А. Н. Фрумкина. Действительно, адсорбция аниона лимонной кислоты (см. рис. 2) понижает перепа-

пряжение водорода при потенциалах, отвечающих положительно заряженной поверхности германия. Адсорбция поверхностно-активного катиона тетраэтиламмония (рис. 3) увеличивает перенапряжение водорода в области потенциалов, где поверхность германия имеет отрицательный заряд. Эффект, вызываемый молекулярной добавкой октилового спирта (рис. 4), сводится к повышению перенапряжения водорода во всем исследованном интервале плотностей тока. Небольшое понижение потенциала выделения водорода в интервале плотностей тока 10^{-5}—10^{-3} А/*см*² в растворах с добавкой йодистого тетраэтиламмония (см. рис. 3) связано с адсорбцией иона йода на положительно заряженной поверхности германия.

Таким образом, на основании всех экспериментальных данных можно сделать вывод, что процесс электрохимического выделения водорода на германии происходит по механизму замедленного разряда.

Полученные нами экспериментальные данные отличны от данных А. Г. Печерской и В. В. Стендера [4]. Так, величины перенапряжения водорода при $I=10^{-3}$ А/*см*² и $I=10^{-1}$ А/*см*² по А. Г. Печерской и В. В. Стендеру равны 0,40 и 0,85 V, по нашим же данным они соответственно равны 0,65 и 1,20 V. Кроме того, в интервале плотностей тока 10^{-3}—10^{-1} А/*см*² А. Г. Печерская и В. В. Стендер не обнаружили никаких изломов кривой. Приводимое ими значение коэффициента $в = 0{,}23$ V значительно выше полученного нами ($в = 0{,}12$ V). Такое расхождение, по-видимому, связано с деполяризующим действием кислорода, так как все свои опыты А. Г. Печерская и В. В. Стендер проводили в открытом электролизере и без предварительного насыщения электролита током водорода.

Выводы

1. Исследована кинетика катодного выделения водорода на монокристаллическом германии электронного и дырочного типов проводимости в интервале плотностей тока $\sim10^{-5}$—10^{-1} А/*см*² в 0,1 *N* HCl при 20° без добавок и с добавками поверхностноактивных веществ.

2. Найдено, что германий — металл с высоким перенапряжением водорода.

3. Установлено, что тип проводимости германиевого катода не влияет на процесс выделения водорода.

4. Все полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что процесс электрохимического выделения водорода на германии происходит по механизму замедленного разряда в полном согласии с теорией А. Н. Фрумкина.

Поступила
27. III. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик, Ж. физ. химии, **32**, 413, 1958.
2. Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик, Ж. физ. химии, **32**, 103, 1958.
3. V. Tainton, Trans. Electrochem. Soc., 57, 279, 1930.
4. А. Г. Печерская и В. В. Стендер, Ж. физ. химии, 24, 856, 1950.
5. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
6. W. Brattain, C. Garrett, Bell System Techn. J., **34**, 129, 1955.
7. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Тр. Совещания по электрохимии, 1950, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 369.
8. Р. М. Васенин, Ж. физ. химии, 27, 878, 1953.
9. Е. А. Укше и А. И. Левин, Ж. физ. химии, 29, 219, 1955.
10. Л. И. Антропов, Успехи химии, 25, 1043, 1956.

A STUDY OF THE HYDROGEN OVERVOLTAGE ON GERMANIUM

***E. A. Efimov* and *I. G. Erusalimchik* (*Moscow*)**

Summary

The hydrogen overvoltage on *p*-and π-type monocrystalline germanium in 0.1 HCl has been studied at 20° C and current densities ranging from 10^{-5} to 10^{-1}*a*/*cm*². Germanium was shown to be a metal with a high hydrogen overvoltage that was independent of the type of conductivity of the former. The conclusion was drawn that the process of hydrogen evolution on germanium takes place according to the retarded discharge mechanism.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 3

К ВОПРОСУ О МЕТОДИКЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОДХОДЕ К МЕХАНИЗМУ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ ВЫТЕСНЕНИЯ ИЗ РАСТВОРА ИОНОВ БОЛЕЕ БЛАГОРОДНОГО МЕТАЛЛА МЕНЕЕ БЛАГОРОДНЫМ

И. А. Берман

Гетерогенная реакция вытеснения из растворов ионов более благородного металла менее благородным металлом в электрохимии, как известно, получила название цементации.

Изучению процесса цементации, имеющего значительное производственное значение как в цветной металлургии, так и в гальванотехнике, посвящен ряд исследований с применением различных методик.

Так, А. С. Шахов [1] применял более электроотрицательный металл в виде пластины с относительно большой поверхностью (85 *см*² при объеме исследуемого раствора 50 *см*³); Б. В. Дроздов [2] использовал металл с более электроотрицательным потенциалом в виде порошка.

Естественно, что при такой методике исследования процесса цементации существенную роль должны играть диффузионные процессы.

Б. В. Дроздов [2], кратко характеризуя состояние вопроса, на основании литературных данных, указывает, что диффузионная теория не дает согласия значительной части материала с уравнениями этой теории. Сделанные Б. В. Дроздовым с сотрудниками многочисленные опыты по исследованию кинетики цементации показали, что в большинстве случаев не получается соответствия с уравнениями реакции первого порядка и с уравнениями реакций высших порядков. Установлено, что на скорость процесса цементации оказывает существенное влияние пленка осаждающегося цементного металла и что непрерывная цементация с получением толстых слоев металла возможна благодаря пористости пленки осаждающегося металла. При этом не указывается причин, приводящих к образованию пор, но указывается, что при достаточной толщине пленки скорость цементации определяется скоростью диффузии, а при малой толщине пленки, а также при ее высокой пористости,— скоростью химической реакции.

В отношении общего выражения, характеризующего протекание процесса во времени и предлагаемого в этой работе, следует заметить, что величина поверхности раздела фаз, входящая в формулу как постоянная величина, должна существенно возрастать со временем. По этому поводу можно привести указание, содержащееся в работе М. Т. Козловского и С. П. Бухмана [3], о том, что непрерывное изменение величины катодной поверхности в процессе цементации делает недостоверными подсчеты константы скорости реакции.

В. Д. Пономарев и В. П. Космачев [4], изучая влияние температуры и перемешивания на процесс осаждения серебра из цианистых растворов, установили, что при больших скоростях перемешивания процесс переходит из диффузионной области в кинетическую, причем скорость процесса в этой области характеризуется медленностью химического процесса.

В работе Н. А. Суворовской [5] указывается, что изучение процесса вытеснения металлов металлами дает возможность провести аналогию с процессом, протекающим в замкнутом гальваническом элементе: выделяющийся металл становится катодом, на котором происходит дальнейшее осаждение вытесняемого из раствора металла, в результате чего получается элемент, сила тока которого определяется разностью потенциалов и полным сопротивлением цепи, зависящим от состава раствора. Скорость процесса зависит от целого ряда условий: температуры, перемешивания, характера и концентрации примесей. Однако Н. А. Суворовская не отмечает влияния пленки осаждающегося металла, которое рассматривалось в работе Б. В. Дроздова.

Н. А. Суворовская отмечает существенное различие в кинетике процессов, идущих с выделением или без выделения водорода.

В настоящей работе сделана попытка, основываясь на элементарной электрохимической теории, дать качественное и количественное объяснение основ процесса цементации, а именно: пористости пленки, влияния толщины слоя выделяющегося металла на дальнейшее протекание про-

цесса и кинетику роста слоя цементного металла при проведении процесса в кинетической области.

Исследованию подвергалась реакция вытеснения цинка из раствора цинката натрия алюминием. Необходимость такого исследования возникла в процессе отработки технологии хромирования алюминиевого сплава марки Ал9, в которой одной из промежуточных операций подготовки поверхности сплава к покрытию являлось осаждение на поверхности цементного цинка.

Экспериментальная часть

В качестве инструмента для непосредственного измерения количества цинка, осажденного на поверхности алюминия и сплава Ал9, был выбран метод меченых атомов. В раствор цинката натрия известной концентрации на объем 100—150 *мл* вводили радиоактивный изотоп цинка (атомный вес 65, γ-излучение, период полураспада около 255 суток) в виде сернокислого цинка в количестве 0,4 *мл* с суммарной активностью 2,5 милликюри. Интенсивность излучения, приходящуюся на 1 *г* цинка, определяли по трем пробам раствора по 0,1 *мл* каждая. Количество осаждающегося на поверхности образцов цинка рассчитывали соответственно интенсивности излучения, полученной с образцов и измеренной в тех же условиях, что и пробы раствора. Для исключения влияния величины поверхности образцов рассчитывали среднюю толщину слоя осажденного цинка. Плотность цинка принимали равной 7,1 *г/см*³. Эта величина, взятая из справочных данных, возможно, не абсолютно правильна, так как пористость слоя цинка должна несколько уменьшить его плотность, но порядок цифр будет оставаться тот же.

Процесс цементации исследовали в растворах цинката натрия, содержащих от 29,0 до 61,3 *г/л* цинка и от 154 до 368 *г/л* едкого натра. Избыток щелочи переводил введенный в раствор сернокислый радиоактивный цинк в цинкат натрия.

Образцы алюминия изготовляли из фольги толщиной 0,16 *мм* и рабочей поверхностью 15,0·10,0 *мм*².

Образцы сплава Ал9 вырезали из колец с толщиной стенки 2,5 *мм* и внутренним диаметром 14,4 *мм*, равным диаметру ионизационной трубки. Длина образца по образующей цилиндра составляла 15,0 *мм*, ширина образца — 10,0 *мм*. При измерении интенсивности излучения образцы прижимали вплотную к ионизационной трубке. Внешняя цилиндрическая поверхность и боковые поверхности приводили к условиям измерения интенсивности излучения с внутренней цилиндрической поверхности расчетным путем. Использовалось известное соотношение между телесным углом, в котором регистрируется излучение, и расстоянием источника излучения от трубки данного радиуса.

Технология обработки образцов состояла из следующих операций.

1. Обезжиривание поверхности и снятие окисной пленки травлением в щелочном растворе, содержащем 10 *г/л* едкого натра, 30 *г/л* углекислого натрия и 30 *г/л* фосфорнокислого натрия. Температура раствора 70—75°, время выдержки в растворе 2 мин.
2. Промывка в проточной воде в течение 15—20 сек.
3. Удаление нерастворившихся в щелочи примесей травлением в смеси кислот, азотной и плавиковой (2 : 1), в течение 10—15 сек.
4. Быстрый перенос в проточную воду и промывка в ней в течение 15—20 сек.
5. Быстрый перенос в активный раствор цинката натрия и выдержка в нем в течение различных промежутков времени для различных образцов.
6. Промывка в проточной воде в течение 15—20 сек.
7. Сушка образцов и измерение интенсивности излучения с их поверхности на установке типа Б-2.

Кинетику процесса осаждения цинка на алюминии и сплаве Ал9 исследовали в растворе цинката натрия, содержащего 36,8 *г/л* цинка и 176 *г/л* едкого натра.

В работе применяли образцы из сплава Ал9 двух различных составов:

Первый состав:
Si — 6,2%, Fe — 0,25%, Mn — 0,05%, Al — остальное.

Второй состав:
Si — 7,1%, Fe — 0,30%, Mn — 0,05%, Al — остальное.

При измерении интенсивности излучения фон составлял 17—22 *имп/мин*.

Результаты исследований

В табл. 1 и 2 представлены результаты опытов.

Приводимая интенсивность излучения является среднеарифметической величиной, вычисленной по трем-четырем образцам, обработанным в одних и тех же условиях опыта. Фон вычтен.

Полученные данные обсуждались на основании теоретического анализа механизма процесса цементации, приводимого ниже.

Таблица 1

Толщина осажденного слоя цинка на алюминиевых образцах в зависимости от времени выдержки в растворе цинката натрия

Время выдержки, сек.	Интенсивность излучения, *имп/мин*	Толщина слоя, μ	Время выдержки, сек.	Интенсивность излучения, *имп/мин*	Толщина слоя, μ
10	161	0,061	120	316	0,120
20	226	0,086	150	332	0,126
40	235	0,089	180	368	0,140
60	245	0,093	210	419	0,159
80	268	0,102	420	594	0,226
100	292	0,111	600	738	0,281

Таблица 2

Толщина осажденного слоя цинка на сплаве Ал9 в зависимости от времени выдержки в растворе цинката натрия

Время выдержки, сек.	Толщина слоя, μ		Время выдержки, сек.	Толщина слоя, μ	
	сплав 1-го состава	сплав 2-го состава		сплав 1-го состава	сплав 2-го состава
30	0,063	0,162	90	0,093	0,248
40	0,072	—	120	0,111	—
60	0,084	0,191	150	0,117	—
75	—	0,194	180	0,132	—

Теоретический анализ процесса цементации

Разряд катионов на более электроотрицательной поверхности сопровождается переходом электронов от атомов более электроотрицательного металла, т. е. связан с процессом протекания электрического тока. При этом атомы более электроотрицательного металла становятся катионами, которые при переходе в раствор должны препятствовать своим положительным зарядом подходу разряжающихся катионов к тем участкам поверхности твердой фазы, от которых они отделились. Естественно, что дальнейшее осаждение разряжающихся катионов будет происходить на участках, на которых уже высадились разрядившиеся до этого момента катионы, или на участках, на которых в данный момент не происходит переход атомов более электроотрицательного металла в раствор в виде катионов. Последовательное осаждение разряжающихся катионов на участках, уже покрытых цементным металлом, происходит одновременно с соответствующим этому осаждению переходом атомов более электроотрицательного металла в раствор в виде катионов с соседних участков поверхности, не покрытых цементным металлом.

Переход электронов от разряжающихся катионов к атомам более электроотрицательного металла происходит через слой осаждающегося металла. Таким образом, непрерывное осаждение цементного металла неизбежно сопровождается образованием в растущем слое пор, через которые происходит переход атомов более электроотрицательного металла в катионы.

Это объясняет полученные на практике данные, говорящие о том, что цементные осадки менее плотны и прочны, чем осадки, полученные электролитическим путем.

Предлагаемое объяснение механизма процесса цементации дает возможность более детально и обоснованно рассмотреть кинетику процесса.

За бесконечно малый промежуток времени $d\tau$, по первому закону Фарадея, прирост количества вещества dm, осаждающегося на катоде, будет равен

$$dm = kI d\tau, \tag{1}$$

где k — электрохимический эквивалент восстанавливающегося вещества, I — сила тока.

В процессе цементации имеем

$$m = \rho S h \tag{2}$$

и

$$I = \frac{\Delta U}{r \dfrac{h}{S}}, \tag{3}$$

где ρ—плотность восстанавливающегося металла, S—площадь поперечного сечения этого металла, постоянная в выражениях (2) и (3), если осаждение происходит на плоскости; h—толщина слоя осажденного металла; r—его удельное электросопротивление; ΔU — разность потенциалов, определяющая процесс. Подставляя (2) и (3) в (1), получим

$$h dh = \frac{k}{\rho r} \Delta U d\tau \tag{4}$$

ΔU — зависит от природы металлов, участвующих в реакции. Естественно предположить, что ΔU пропорциональна разности нормальных потенциалов металлов. Обозначим потенциал U_N, а коэффициент пропорциональности a^2:

$$\Delta U = a^2 \Delta U_N. \tag{5}$$

Учитывая зависимость U_N от концентрации катиона в растворе по уравнению Нернста [6], получим

$$\Delta U_N = \Delta U_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}}, \tag{6}$$

где ΔU_0— разность нормальных потенциалов металлов, c_1— концентрация в растворе ионов осаждающегося металла с валентностью z_1, c_2— концентрация в растворе ионов растворяющегося металла с валентностью z_2.

Для 298° K выражение (6) принимает вид:

$$\Delta U_N = \Delta U_0 + 0{,}059 \lg \frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}}, \tag{7}$$

В реальных условиях протекание процесса цементации, как правило, обусловливается значительной величиной ΔU_0— порядка нескольких десятых долей вольта и более. Поэтому логарифмическим членом выражения (7) можно практически пренебречь в широком интервале концентраций, так как даже при отношении концентраций, меняющемся от 100 до 0,01, логарифмический член дает поправку порядка 0,1 V. Это позволяет считать величину ΔU_N практически не зависимой от времени в относительно широком интервале выдержек и практически равной ΔU_0. Это допущение неприемлемо только для начала реакции, когда $c_1/c_2 \to \infty$, и для последних стадий реакции, когда $c_1/c_2 \to 0$. Эти соображения позволяют после интегрирования выражения (4), учитывая (5), получить

$$h = A \sqrt{\tau}, \tag{8}$$

где $A = a \sqrt{\dfrac{2k\Delta U_N}{\rho r}}$ — величина практически постоянная для данных условий протекания процесса цементации. Резкие изменения A должны наблюдаться только на самых начальных и конечных стадиях протекания реакции.

На рис. 1 и 2 представлена графическая обработка результатов настоящего исследования и данных А. С. Шахова [1] в соответствии с данным теоретическим анализом.

Значительные отклонения от уравнения (8) наблюдаются только в начальной стадии процесса (выдержки менее 1 мин.) (рис. 1) и в конечной стадии процесса (рис. 2). Причем, характер наблюдаемых отклонений соответствует вытекающему из выражения (7) изменению величины ΔU_N.

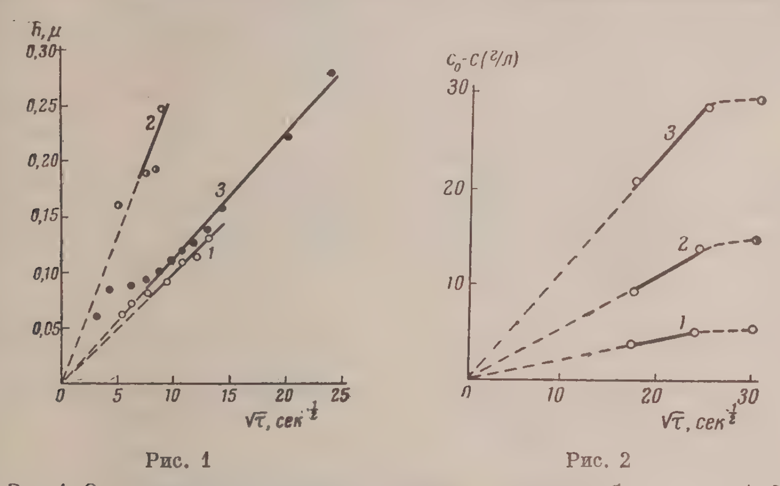


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Осаждение цинка из раствора цинката натрия на: *1* — сплаве Ал9 (1-й состав); *2* — сплаве Ал9 (2-й состав) и *3* — на алюминии

Рис. 2. Осаждение меди из растворов $CuCl_2$ на цинковой пластинке [1] *1* — $c_0 = 5,46$; *2* — $c_0 = 15,12$ и *3* — $c_0 = 29,7$ *г/л*

Для реакции вытеснения меди из растворов $CuCl_2$ цинковой пластиной, исследованной А. С. Шаховым при минимальной кислотности, получается не только удовлетворительное качественное, но и количественное совпадение экспериментальных данных с выражением (8), если принять

$$a = \frac{N_0}{8}, \tag{9}$$

где N_0 — начальная концентрация катиона в растворе, выраженная в нормальной доле.

В табл. 3 приводятся соответствующие опытные и расчетные данные. Расчет произведен для времени выдержки 5 и 10 мин., которое отвечает прямолинейному участку кривой на рис. 2.

Толщины осажденного слоя меди в условиях эксперимента рассчитаны автором настоящей работы по тем характеристикам методики, которую приводит А. С. Шахов.

Таблица 3

Сравнение опытных [1] и расчетных данных

Время выдержки, мин	0	5	10	0	5	10	0	5	10
Концентрация меди, г/л	29,7	8,79	0,94	15,12	5,85	1,42	5,46	1,72	0,54
h из опыта, μ	0,0	1,37	1,90	0,0	0,61	0,90	0,0	0,25	0,32
h по расчету (8), μ	0,0	1,36	1,92	0,0	0,68	0,98	0,0	0,25	0,35

Эти данные позволяют предположить, что коэффициент a является при прочих равных условиях линейной функцией исходной концентрации катиона в растворе.

Для реакции вытеснения цинка из растворов цинката натрия алюминием не удается произвести количественные расчеты по выражению (8), так как неизвестны потенциалы цинка и алюминия в растворах со значительным избытком щелочи.

Дальнейший теоретический анализ позволяет уточнить физический смысл коэффициента a. Если в выражении (9) знаменатель обозначим через N_U, то из (5) получим

$$\Delta U = \left(\frac{N_0}{N_U}\right)^2 \Delta U_N, \tag{10}$$

откуда вытекает, что N_U величина, численно равная такой исходной концентрации катиона в растворе, выраженной в нормальной доле, при которой разность потенциалов, определяющая процесс цементации, численно равна разности потенциалов металлов, определенной из электрохимического ряда напряжений.

Таким образом, если обозначить $\frac{1}{N_U}\sqrt{\frac{2k\Delta U_N}{\rho r}} = B$, являющейся величиной постоянной в относительно широком интервале времени для определенных металлов, участвующих в процессе цементации, то кинетическое уравнение процесса примет вид:

$$h = N_0 B \sqrt{\tau}. \tag{11}$$

Выражение (11) дает удовлетворительное согласие и с экспериментальными данными ряда других исследований, если им пользоваться в кинетической области протекания процесса, т. е. при интенсивном перемешивании электролита.

В табл. 4 приведены данные, полученные в работе И. Н. Плаксина и Н. А. Суворовской [7] по исследованию реакции вытеснения меди из раствора сернокислой меди железной пластинкой и относящиеся к наиболее интенсивному перемешиванию мешалкой — 300 *об/мин*. Вычислялась величина B на основании: $h \sim c_0 - c$ (убыль концентрации меди в растворе) и $N_0 \sim c_0$.

Таблица 4

Значение коэффициента *B* из данных [7]

Время цементации τ, мин.	Концентрация меди в растворе c, *г/л*	Убыль концентрации меди $c_0 - c$, *г/л*	$B = \frac{c_0 - c}{c_0\sqrt{\tau}} \cdot 100$, мин.$^{-1/2}$
0	2,7007	0	—
60	1,2428	1,4579	6,97
180	0,2485	2,4522	6,76
360	0,01912	2,6816	5,23

Из этих данных видно, что только на последних стадиях процесса наблюдается значительное отклонение от выведенной закономерности, причем это отклонение соответствует изменению разности потенциалов, определяющих процесс, в связи со значительным изменением соотношения концентраций катионов реагирующих металлов.

Таблица 5

Значение коэффициента B из данных [3]

Процесс цементации	Взято для цементации висмута, *мг*	Время цементации τ, мин.	Количество выделившегося висмута, *мг*	$B = \frac{P\,100}{P_0\sqrt{\tau}}$ сек.$^{-1/2}$	Затрачено металла на выделение водорода, %
Висмут на кадмии	212,3	5	122,1	3,30	
		10	170,9	3,28	57
		15	191,1	3,00	
		25	210,4	2,56	
	106,2	5	62,5	3,40	
		10	86,0	3,30	57
		15	95,6	3,00	
		25	105,1	2,56	
Висмут на железе	212,3	5	131,6	3,58	
		10	174,1	3,34	34,5
		15	194,2	3,04	
		25	210,4	2,56	
	106,2	5	61,6	3,35	
		10	87,1	3,35	50,3
		15	97,7	3,06	
		25	105,7	2,57	

В табл. 5 приведена обработка данных М. Т. Козловского и С. П. Бухмана [3] по реакциям цементации висмута на кадмии и железе. Так как опыты производили в кипящем растворе, то можно считать для больших концентраций висмута в растворе область протекания реакций кинетической. При малых концентрациях висмута в растворе, по указаниям авторов, скорость цементации определяется в основном скоростью диффузии ионов висмута к катодным участкам. В исследованных реакциях происходило выделение водорода. По данным авторов, процент кадмия и железа, затраченный на выделение водорода, возрастает при уменьшении исходных концентраций висмута в растворе. Это объясняется тем, что при разбавлении потенциал кадмия становится все более отрицательным и, следовательно, все более приближается к потенциалу разряда водорода. Таким образом, в тех опытах, в которых для цементации было взято относительно большое количество висмута, основное количество водорода должно выделяться на последних стадиях реакции, когда в растворе остаются малые количества висмута. Поэтому величина B должна быть постоянной для начальных стадий протекания процесса цементации, что подтверждается приводимыми данными.

При вычислении B принималось: $h \sim P$ (количество выделившегося висмута) и $N_0 \sim P_0$ (количество взятого для цементации висмута).

Обработаны данные опытов, в которых для цементации были взяты значительные количества висмута, что позволяет захватить кинетическую область протекания процесса.

Результаты цементации висмута на свинце (в таблице не приводятся) не согласуются с уравнением (11), что, вероятно, объясняется возможностью образования нескольких степеней окисления свинца. На последнее обстоятельство указывают данные по проценту использования свинца, превышающие в ряде опытов 100%.

Заслуживает внимания приложение уравнения (11) к объяснению экспериментальной формулы, предложенной в работе О. К. Кудра и Е. Б. Гутмана (см. [2]) и определяющей условия выделения плотных и рыхлых катодных осадков

$$c = ai\tau^{1/2}, \qquad (12)$$

где c — концентрация электролита; i — плотность тока; τ — время электролиза с момента включения тока до появления рыхлого осадка на катоде; a — постоянная величина.

Из первого закона Фарадея, количество вещества, выделяющегося на единице поверхности при электролизе,

$$Q \sim i\tau. \tag{13}$$

Так как для единицы поверхности $Q = \rho h$, то из уравнения (11) будем иметь, учитывая, что $N_0 \sim c$,

$$Q \sim c\sqrt{\tau}. \tag{14}$$

Поскольку такое выражение выведено для случая пористости слоя цементного металла, постольку совместное рассмотрение выражений (13) и (14) определяет условия выделения пористых, т. е. рыхлых, осадков. Из (13) и (14) легко находим $c \sim i\tau^{1/2}$, что идентично с выражением (12).

Предлагаемая теоретическая схема процесса цементации требует дополнительного развития для случаев, когда одновременно с разрядом катионов осаждающегося металла происходит разряд ионов водорода.

Требуют доработки вопросы, связанные с теоретическим выводом коэффициента пропорциональности между разностью потенциалов, определяющей процесс цементации, и разностью потенциалов, вычисленной на основании электрохимического ряда напряжений металлов, а также вопрос, связанный с кинетикой процесса изменения этой разности потенциалов во всем интервале времени.

Выводы

1. Применение метода меченых атомов позволяет при исследовании процесса цементации производить непосредственное определение количеств осажденного металла при весьма малых выдержках, за которые успевают образоваться слои толщиной порядка сотых и десятых долей микрона.

2. Электрохимическое рассмотрение процесса цементации, предложенное в настоящей работе, объясняет непрерывность протекания процесса и неизбежность пористости слоя цементного металла.

3. На кинетику процесса цементации существенное влияние оказывает пленка осаждающегося металла. Одной из основных физических сторон этого влияния является электросопротивление осаждающегося металла.

4. Результаты исследований и теоретический анализ приводят к параболической зависимости толщины слоя цементного металла от времени для широкого интервала выдержек, что удовлетворительно описывается уравнением: $h = BN_0\sqrt{\tau}$ (11), справедливым в кинетической области протекания процесса.

5. Теоретическая сторона вопроса требует дальнейшего исследования.

Центральный экспериментальный завод № 1.

Поступила 28.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Шахов, Ж. физ. химии, 8, 528, 1936.
2. Б. В. Дроздов, Тр. второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии. АН УССР, 1949, стр. 106—117. О. К. Кудра и Е. Б. Гутман, там же, стр. 170—185
3. М. Т. Козловский, С. П. Бухман, Изв. АН КазССР, сер. хим., 101, 1951.
4. В. Д. Пономарев и В. П. Космачев, Горное дело и металургия, Сборник № 7, Казахский горно-металлург. ин-т, Металлургиздат, 1953.

5. Н. А. Суворовская, Автореферат диссертации, Моск. ин-т цвет. мет. и золота, 1953, стр. 112—113.
6. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, М.—Л., 1951, стр. 205.
7. И. Н. Плаксин, Н. А. Суворовская, Цветные металлы, № 3, Металлургиздат, 1948 стр. 40

ON THE TECHNIGUE IN STUDYING AND THE APPROACH TO THE MECHANISM OF THE DISPLACEMENT FROM SOLUTION BY A HETEROGENEOUS REACTION OF MORE NOBLE BY LESS NOBLE METAL IONS

I. A. Berman (Moscow)

Summary

In investigating the process of cementation the use of tracer atoms allows the direct determination of the quantities of deposited metal at very small exposures at which layers of the order of hundredths and tenths of a micron may form. The electrochemical approach to the process of cementation proposed in the present work explains the continuity of the process and the inevitable porosity of the layer of cemented metal. The film of the metal deposited significantly affects the kinetics of the cementation process. One of the main physical aspects of this phenomenon is the electrical resistance of the metal being deposited.

The experimental results and a theoretical treatment lead to a parabolic relationship between the time and the thickness of the layer of metal cemented: $h = BN_0\sqrt{\tau}$ (11), valid over a large range of expositions when the process takes place in the kinetic region. The theoretical aspect of the problem requires further study.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СТРУКТУРЫ ДИАГРАММ ДВУХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — ПАР ТРОЙНЫХ ГОМОГЕННЫХ РАСТВОРОВ

Ю. В. Гуриков

Начало термодинамической теории процессов открытого испарения было положено в работах Шрейнемакерса [1] и Оствальда [2]. С тех пор появился ряд работ [3—8], посвященных теоретическому и экспериментальному изучению дистилляционных линий. Бо́льшая часть этих работ связана с исследованием локальных закономерностей распределения дистилляционных линий вблизи особых точек на треугольнике состава, в качестве которых выступают тройные и бинарные азеотропы, а также вершины треугольника — чистые компоненты.

После исследований Шрейнемакерса [1] и других авторов (см., например, [3]) мы знаем, что любая особая точка треугольника может на семействе дистилляционных линий принадлежать к одному из двух типов: а) дистилляционные линии около особой точки имеют гиперболический ход; б) все дистилляционные линии проходят через особую точку. Следуя терминологии качественной теории дифференциальных уравнений [9], мы будем говорить о первой возможности как о седле, а о второй — как об узле. Можно доказать *, что две другие возможности: фокус и центр, которые имеют место для дифференциального уравнения первого порядка общего вида, для линий открытого испарения не реализуются. Этот результат является следствием условий устойчивости относительно непрерывных изменений состояния.

В настоящем исследовании мы задались целью установить общую связь между числами различных типов особых точек, что позволило бы дать качественную характеристику процессов открытого испарения на всей плоскости треугольника состава и, в частности, разработать полную классификацию возможных типов диаграмм дистилляционных линий.

Нужно сказать, что в литературе имеются попытки качественного построения диаграмм, описывающих расположение различных семейств дистилляционных линий в целом [4]. Такое обсуждение ведется на основе общего свойства процессов открытого испарения: давление (т. кип.) в ходе простой дистилляции монотонно падает (возрастает). Этот вывод впервые был получен Шрейнемакерсом [1] для тройных систем и впоследствии обобщен на произвольное число компонентов Хаазе [8]. Он вытекает из условий устойчивости и, по существу, является выражением первого закона Д. П. Коновалова в применении к семейству дистилляционных линий [5, 11]. Однако правило Шрейнемакерса не представляет собою достаточной базы для классификации допустимых диаграмм дистилляционных линий и может приводить к случаям, не реализующимся в природе.

---

* Строгое доказательство этого утверждения, опирающееся на общую термодинамическую теорию двухфазного равновесия n-компонентных систем [10] дается в Приложении.

Правило азеотропии

Вопрос о связи различных типов особых точек для тройных гомогенных растворов, насколько нам известно, в литературе не ставился. Однако необходимые математические средства для решения такой задачи давно созданы. Мы имеем в виду результаты известной работы Пуанкаре [12] по качественной теории дифференциальных уравнений первого порядка.

Укажем, прежде всего, что Пуанкаре ведет свои рассуждения, рассматривая интегральные кривые не на плоскости, а на сфере. Легко видеть, что оба эти способа рассмотрения по существу эквивалентны. Действительно, возьмем сферу, лежащую над бесконечно-протяженной плоскостью. Соединим произвольную точку этой плоскости с центром сферы. Прямая (при своем продолжении за центр сферы) дважды пересечет поверхность сферы. Проведенное построение устанавливает непрерывное и взаимно однозначное (топологическое) отображение эвклидовой плоскости на сферу. Любой кривой на плоскости будет соответствовать некоторая кривая на сфере и т. д. Нетрудно видеть, что особым точкам дифференциального уравнения первого порядка на плоскости будут соответствовать при указанном отображении особые точки на сфере. Обратно, изучая поведение интегральных кривых на сфере, можно сделать определенные заключения об их поведении на плоскости.

Отметим далее, что, так как при нашем построении каждой точке плоскости соответствуют две симметрично расположенные относительно центра сферы точки, картина распределения интегральных кривых на верхней полусфере будет повторять (симметрично относительно центра сферы) общую картину распределения интегральных кривых на нижней полусфере. Пусть N — число узлов, F' — число фокусов и C — число седел в нижней полусфере; $2N'$ — число узлов и $2C'$ — число седел на экваторе. В результате глубокого анализа Пуанкаре находит следующую связь между введенными величинами

$$N + N' + F = C + C' + 1. \qquad (1)$$

Эту формулу мы и возьмем как основу для решения сформулированной выше задачи.

Возможность применения формулы (1) к семейству линий открытого испарения открывается особым свойством дистилляционных линий, которое можно назвать свойством замкнутости. Из дифференциального уравнения дистилляционных линий [1, 3] легко видеть,— и на это первым указал Шрейнемакерс,— что дистилляционные линии обязательно должны вблизи любой неособой точки на стороне треугольника идти параллельно этой стороне. Таким образом, из какой бы точки треугольника мы ни выходили, двигаясь вдоль соответствующей дистилляционной линии, нигде мы не сможем выйти за пределы треугольника, за исключением конечного числа особых (узловых) точек. Этим свойством замкнутости, например, совершенно не обладают изотермо-изобары. Следует подчеркнуть, что свойство замкнутости имеет место только в том случае, если делается предположение, что все компоненты содержатся в каждой фазе.

Опишем общую идею вывода. На рис. 1 изображен квадрат, построенный из исходного треугольника состава $A_1 A_2 A_3$ посредством добавления симметричных относительно его сторон треугольников. Мы обозначили все те углы, которые переходят друг в друга при симметричном отображении, одной и той же буквой (α, β, γ). То же самое мы проделали для сторон, отметив их соответствующим числом штрихов. Если в каждом отдельном треугольнике дистилляционные линии являются непрерывными и гладкими, то свойство замкнутости позволяет распространить это утверждение на весь квадрат.

Теперь мы отождествим*,— и это — решающий шаг в нашем доказательстве,— сторону PA_2 со стороной QA_2, сторону QR со стороной SR, сторону ST с TL и сторону LA_1 с A_1P так, чтобы одновременно считались совпадающими и точки L, P, Q, S. Эта операция означает, что теперь наш исходный квадрат рассматривается как некоторая разрезанная поверхность, причем стороны SR, например, и RQ представляют собою два края одного из разрезов и т. д. Нетрудно увидеть, что получающаяся после отождествления замкнутая поверхность гомеоморфна сфере (т. е. взаимно непрерывно и взаимно однозначно отображается на сферу). В этом легко убедиться, если перегнуть уголки нашего квадрата по линиям A_1A_2, A_2R, RT, TA_1 так, чтобы отождествляемые точки P, Q, S, L совместились, располагаясь над точкой A_3, и затем склеить соответствующие друг другу при отождествлении стороны. Иначе говоря, мы получим тогда два квадрата, наложенных друг на друга и склеенных по периметру. Но такая поверхность, очевидно, гомеоморфна сфере, причем верхний квадрат отображается, скажем, в верхнюю полусферу, нижний — в нижнюю полусферу, а общий периметр, вдоль которого они склеены,— в экватор сферы. Действительно, бесконечно близким точкам сферы однозначно соответствуют бесконечно близкие точки поверхности, образуемой двумя склеенными квадратами.

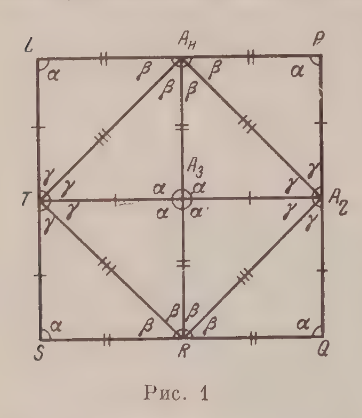


Рис. 1

Заметим, что отображение на сферу нашего квадрата с отождествленными сторонами можно провести так, чтобы сохранилась непрерывность и гладкость интегральных кривых теперь уже на сфере. Это возможно потому, что топологическое отображение не нарушает непрерывности.

Обратим внимание на следующие особенности получающейся после отождествления замкнутой поверхности:

1) окрестность каждой особой точки делится на четыре сектора (рис. 1);

2) в каждом секторе поведение кривых семейства качественно одинаково и таково, что данную особую точку можно отнести только к одному из трех типов: узел, седло, фокус.

В самом деле, рис. 1 показывает, что все углы, примыкающие к каждой из точек, полученных при симметричных отображениях вершин исходного треугольника A_1 A_2 A_3, обозначены одной и той же буквой. Это значит, что внутри каждого из секторов, примыкающих к каждой из таких точек, интегральные кривые имеют качественно одинаковое поведение. Не может быть, например, такого случая, чтобы в одном из секторов, примыкающих к некоторой точке, интегральные кривые имели расположение, характерное для узла, а в другом секторе у той же точки — гиперболическое расположение, свойственное седлу. Нужно также все время иметь в виду, что четыре точки L, P, Q, S отождествляются в одну при переходе к сфере. Аналогичные рассуждения справедливы и для бинарных азеотропов, лежащих на сторонах, полученных при симметричном отображении сторон исходного треугольника A_1 A_2 A_3**.

Общая качественная теория дифференциальных уравнений первого порядка ([9], стр. 38) показывает, что через каждую особую точку про-

* Понятие операции отождествления можно найти в курсе топологии Зейферта и Трельфалля ([13], § 8, а также вся гл. 1).

** На рис. 1, чтобы не усложнять чертежа, мы не показали сингулярных линий, проходящих через каждый бинарный и тройной азеотроп. Нужно только иметь в виду, что у бинарных азеотропов одна из сингулярных линий совпадает со стороной треугольника, а другая сингулярная линия ее пересекает.

ходят две сингулярные линии, делящие окрестность особой точки на четыре сектора, внутри которых качественное поведение интегральных кривых одно и то же. Мы видим, таким образом, что при расширении исходного треугольника $A_1\ A_2\ A_3$ и образовании поверхности, гомеоморфной сфере, мы нигде не вступаем в противоречие с указанным требованием теории. Отсюда следует, что полученную систему кривых на сфере можно рассматривать, как систему интегральных кривых некоторого дифференциального уравнения первого порядка, вообще говоря, отличного от исходного уравнения дистилляционных линий, и применить к ней формулу Пуанкаре (1). Остается только подсчитать число узлов, фокусов и седел на нашем квадрате с учетом того, что некоторые стороны отождествлены. Выберем в качестве экватора границу малого квадрата $A_1\ A_2\ RT$, а нижней полусферой будем считать внутренность его. Обозначим через N_3 число тройных узлов, через C_3— число тройных седел в единичном треугольнике состава; пусть N_2^i — число бинарных азеотропов на стороне, противолежащей вершине A_i. Через C_2^i ($i = 1,\ 2,\ 3$) обозначим соответствующие числа бинарных седел в треугольнике состава. Если N_2 и C_2— общее число бинарных узлов и седел в треугольнике, то, очевидно,

$$N_2 = N_2^1 + N_2^2 + N_2^3,$$

$$C_2 = C_2^1 + C_2^2 + C_2^3. \tag{2}$$

Введем N_1— число вершин треугольника состава, являющихся узлами, C_1— число седловых вершин. Определим следующую серию величин на нашем квадрате:

$$L_\alpha = \begin{cases} 0, \text{ если вершина, к которой примыкают углы } \alpha, \\ \text{является седлом;} \\ 1, \text{ если вершина, к которой примыкают углы } \alpha, \\ \text{является узлом;} \end{cases}$$

$$K_\alpha = \begin{cases} 0, \text{ если вершина, к которой примыкают углы } \alpha, \\ \text{является узлом;} \\ 1, \text{ если вершина, к которой примыкают углы } \alpha, \\ \text{является седлом.} \end{cases}$$

Аналогично вводятся еще четыре величины $L_\beta, K_\beta, L_\gamma, K_\gamma$. Из этих определений вытекает, очевидно,

$$\begin{aligned} L_\alpha + L_\beta + L_\gamma &= N_1, \\ K_\alpha + K_\beta + K_\gamma &= C_1. \end{aligned} \tag{3}$$

Для числа узлов N и седел C в нижней полусфере (рис. 1) получаем

$$\begin{aligned} N &= 4N_3 + 2N_2^1 + 2N_2^2 + L_\alpha, \\ C &= 4C_3 + 2C_2^1 + 2C_2^2 + K_\alpha. \end{aligned} \tag{4}$$

Во введении уже упоминалось, что фокусы на семействе дистилляционных линий отсутствуют, так что $F = 0$. На экваторе находим

$$\begin{aligned} N' &= 2N_2^3 + L_\beta + L_\gamma, \\ C' &= 2C_2^3 + K_\beta + K_\gamma. \end{aligned} \tag{5}$$

Если подставить (4) и (5) в формулу Пуанкаре (1) и учесть (2) и (3), а также равенство $N_1 + C_1 = 3$, выражающее то тривиальное обстоятельство, что треугольник имеет три вершины, получим требуемую связь

$$2C_3 + C_2 + 2 = 2N_3 + N_2 + N_1.$$

Эту формулу для удобства мы будем называть «правилом азеотропии». Дальнейшее изложение будет связано с подробным обсуждением этой формулы.

Здесь важно подчеркнуть, что наши рассуждения базировались только на свойствах дифференциального уравнения дистилляционных линий и не зависели от вида изучаемой дестилляции. Поэтому правило азеотропии с одинаковым успехом должно быть применено как к изотермической, так и к изобарной дистилляции.

Интересно коротко проследить, на каких физических основаниях базируется полученный результат. Это, прежде всего, условия устойчивости относительно непрерывных изменений состояния каждой из двух сосуществующих фаз, позволяющие приравнять нулю число фокусов (доказательство приведено в приложении). Далее, при выводе предполагается непрерывность термодинамических функций. Кроме того, необходимо допустить, что все компоненты содержатся во всех фазах. Наконец, применимость формулы (6) к реальным тройным системам обеспечивается тем, что особые точки дифференциального уравнения дистилляционных линий совпадают с азеотропами. Именно здесь при переходе от формально определенных особых точек к азеотропам нам приходится использовать термодинамическую теорию двухфазных систем жидкость — пар и, следовательно, все те предпосылки, на которые она опирается.

Иллюстрация применимости правила азеотропии к реальным тройным системам

Как только мы получили формулу (6), связывающую числа различных типов особых точек на треугольнике состава, сразу же встает вопрос об ее экспериментальной проверке, так как все величины, входящие в (6), доступны опытному определению. Такая проверка особенно проста, если имеется подробное экспериметальное исследование хода дистилляционных линий. Мы приведем две таких иллюстрации применимости правила азеотропии к неидеальным тройным растворам.

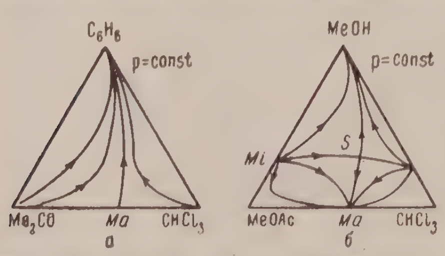


Рис. 2. Ход дистилляционных линий в системах: *а* — ацетон + бензол + хлороформ [7]; *б* — метанол + метилацетат + хлороформ [5]; *S* — тройной ацеотроп типа седла; *Mi* — азеотроп с минимумом т. кип.; *Ma* — азеотроп с максимумом т. кип. Стрелки показывают направление смещения состава раствора при открытом испарении

Рассмотрим систему: ацетон + бензол + хлороформ, экспериментально изученную Рейндерсом и Миньє [7], рис. 2, *а*. В этой системе имеем $N_2 = N_3 = C_3 = 0$, $C_2 = 1$, $N_1 = 3$. Тогда в левой части (6) будет $2C_3 + C_2 + 2 = 3$. Но такое же значение получается и справа: $2N_3 + N_2 + N_1 = 3$. Правило азеотропии удовлетворяется.

Более сложный пример доставляет исследованная И. Н. Бушмакиным и И. Н. Кишем [5] система: метанол + метилацетат + хлороформ, рис. 2, *б*. Эта система характеризуется наличием тройной седловой точки. Из рис. 2, *б* сразу же замечаем: $N_3 = 0$, $C_3 = 1$, $N_2 = 3$, $C_2 = 0$, $N_1 = 1$. Подставляя это в (6), убеждаемся, что правило азеотропии удовлетворяется и в этом случае.

Нужно сказать, однако, что выведенное нами правило азеотропии имеет более широкий смысл и применимость без ограничения только процессами открытого испарения. Ранее [1] был сформулирован ряд закономерностей, позволяющих определить тип азеотропа или вершины треугольника непосредственно по качественной картине распределения изотермо-изобар. Это открывает для правила азеотропии еще более широкую

сферу приложимости, так как среди экспериментальных исследований тройных систем наиболее часто в литературе встречаются работы, в которых изучается именно ход изотермо-изобар. Выпишем кратко все относящиеся сюда положения ([6], рис. 1 и рис. 2):

1) наличие замкнутых изотермо-изобар указывает на присутствие тройного узла;

2) система имеет тройную седловую точку, если изотермо-изобары около нее имеют гиперболический ход;

3) если бинарный азеотроп или вершина треугольника принадлежит неточечной (точечной) изотермо-изобаре, такая особая точка будет седлом (узлом).

Этих трех правил совершенно достаточно, чтобы иметь возможность применять правило азеотропии к изотермо-изобарическим диаграммам. На рис. 3 мы показали четыре диаграммы для следующих систем: *а* — ацетон + метанол + вода [14]; *б* — бензол + четыреххлористый углерод + этанол [15]; *в* — йодистый метил + сероуглерод + ацетон [16]; *г* — бензол + циклогексан + изопропиловый спирт [17]. В табл. 1 указаны значения параметров, фигурирующих в формуле (6), для этих систем и показано, что правило азеотропии имеет место для всех перечисленных тройных систем.

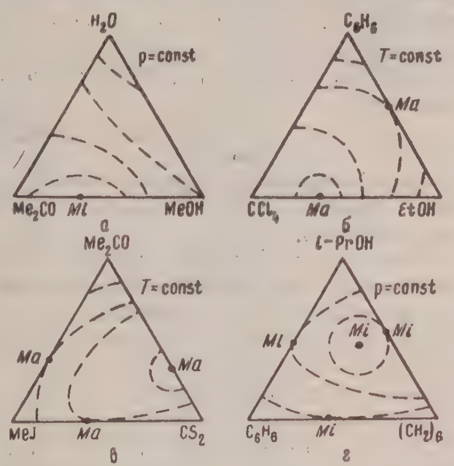


Рис. 3. Семейства изотермо изобар для систем: *а* — ацетон + метанол + вода [13]; *б* — бензол + четыреххлористый углерод + этанол [14]; *в* — йодистый метил + сероуглерод + + ацетон [15]; *г* — бензол + циклогексан + + изопропиловый спирт [16]. Здесь *Mi* (*Ma*) указывает на положение тройного или бинарного минимума (максимума) т. кип.

Таблица 1

Система	$\|N_3\|$	N_2	N_1	C_3	C_2	$2N_3 + N_2 + N_1$	$2C_3 + C_2 + 2$
а	0	1	1	0	0	2	2
б	0	1	2	0	1	3	3
в	0	1	3	0	2	4	4
г	1	0	3	0	3	5	5

Совокупность всех приведенных примеров заставляет сделать вывод, что формула (6) действительно описывает некоторую реально существующую в природе закономерность. Интересно отметить, что правило азеотропии вносит определенный порядок в область ярко выраженных отклонений от идеальности.

Классификация процессов открытого испарения в тройных гомогенных системах

Правило азеотропии оказывает очень большую помощь в решении вопроса о классификации процессов открытого испарения. Оно позволяет в конечном итоге выделить 16 различных типов диаграмм.

При решении этой задачи естественно ввести ограничения: $N_3 + C_3 \leqslant 1$; $N_2 + C_2 \leqslant 3$, так как они практически охватывают все возможные случаи, встречающиеся в экспериментально изучаемых системах. Действительно, до сих пор в литературе не описаны еще такие бинарные или тройные системы, у которых бы имелось более одного азеотропа. В дальнейшем будет удобно вместо C_2 ввести в (6) общее число бинарных азеотропов $M = C_2 + N_2$. Очевидно, должно быть $N_2 \leqslant M$. Правило азеотропии принимает вид

$$2C_3 + M + 2 = 2N_3 + 2N_2 + N_1. \qquad (7)$$

Отсюда вытекает интересное следствие: общее число бинарных азеотропов в тройной системе и число узловых вершин должны иметь одинаковую четность.

Поскольку N_1 может принимать только четыре значения: 0, 1, 2, 3, из которых два четных и два нечетных, то каждому значению M должны соответствовать два варианта. Но N_2 тоже принимает четыре значения: 0, 1, 2, 3. Если учесть условие $N_2 \leqslant M$ увидим, что всего возможно $2+4+6+8=20$ различных вариантов. Однако не все они удовлетворяют наложенным выше дополнительным условиям.

В соответствии с допустимыми значениями M разделим все эти варианты на четыре группы: 0, I, II и III. Могущие здесь представиться случаи мы свели в табл. 2 и проиллюстрировали их на рис. 4—25.

Таблица 2

Рисунок	Группа	Тип	C_3	C_2	N_3	N_2	N_1
4	0	1	0	0	0	0	2
5–8	I	2	0	1	1	0	1
7		3	0	1	0	0	3
6 и 9		4	0	0	0	1	1
10		5	1	0	0	1	3
11	II	6	0	2	1	0	2
12		7	0	1	1	1	0
13—15		8	0	1	0	1	2
16		9	0	0	0	2	0
17 и 18		10	1	0	0	2	2
19	III	11	0	3	1	0	3
20		12	0	2	1	1	1
21		13	0	2	0	1	3
22 и 23		14	0	1	0	2	1
24		15	1	1	0	2	3
25		16	1	0	0	3	1

При построении табл. 2 мы учитывали также правило Шрейнемакерса [1], из которого следует, что в системе всегда должно быть две узловых точки, так как в противном случае дистилляционные линии должны были бы быть замкнутыми, что противоречит правилу Шрейнемакерса.

Тип 1 — единственный представитель нулевой группы, — реализуется в большом количестве систем. Примером могут служить: толуол + четыреххлористый углерод + этиленбромид [18]; нафталин + *н*-тетрадекан + 1-гексадекан [19].

Переходя к группе I, мы встречаемся с добавочным расщеплением типов, сведенных в табл. 2, на несколько подслучаев. Чем меньше симметрия типа, тем на большее число вариантов он распадается. Так, например, типы 3 и 5 описываются лишь одной диаграммой, тогда как типы 2 и 4

расщепляются на подслучаи *а* и *б*. В подслучаях *а* бинарный азеотроп лежит на стороне, противолежащей той вершине, которая является узлом; в подслучаях *б* узловая вершина и бинарный азеотроп принадлежат одной и той же стороне. Примером третьего типа может служить исследованная Рейндерсом и Миньe [7] система: ацетон + бензол + хлороформ, рис.2, *а*, а также системы: вода + азотная и серная кислоты [20]; вода + ме-

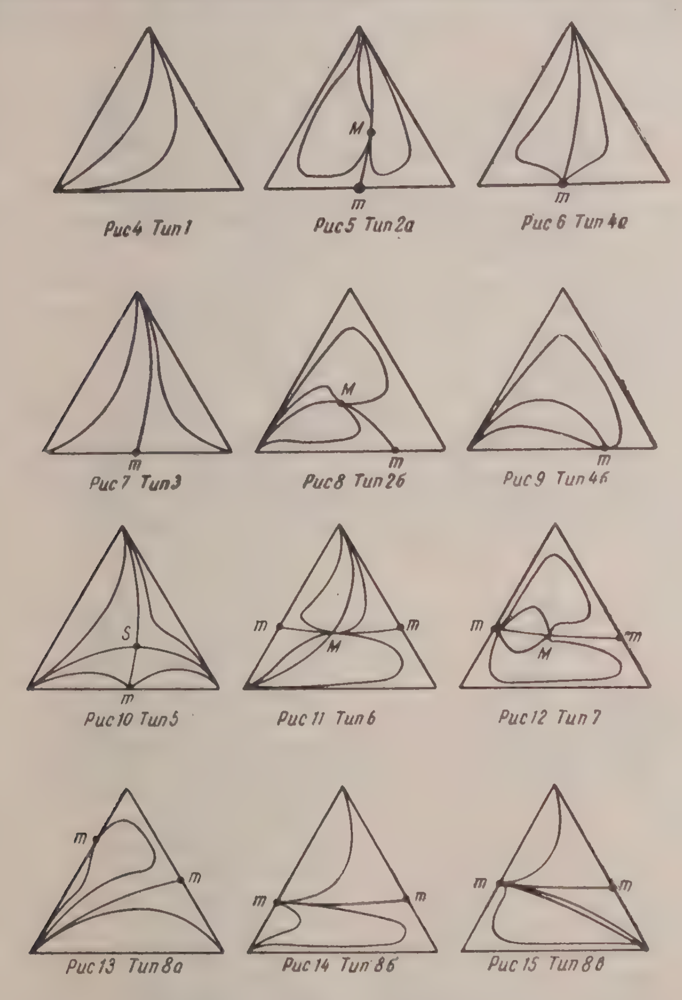


Рис. 4—15. Возможные типы диаграмм дистилляционных линий в тройных гомогенных растворах. Символ *m* указывает на бинарный азеотроп, *M* — на тройной максимум или минимум, а *S* — на тройную седловую точку.

танол + фурфурол [21]. К типу 4а принадлежит система, изображенная на рис. 3, *а*. К этому же типу относится: метилэтилкетон + н-гептан + + толуол [22].

В работе Рейндерса и Миньe [4] при классификации тройных систем с одним бинарным азеотропом и без тройных азеотропов различаются четыре варианта. Из них три совпадают с нашими диаграммами (рис. 6, 7 и 9). Этими диаграммами у нас и исчерпываются все возможные виды процессов открытого испарения в тройных системах с одним бинарным, но

без тройных азеотропов. Четвертый вариант Рейндерса и Минье, рис. 26, характеризуется наличием седла в вершине A_3. По этой диаграмме находим: $N_3 = C_3 = 0$, $N_2 = 1$, $C_2 = 0$, $N_1 = 2$. Подставляя эти значения в (6), получим абсурдное равенство 2=3. Следовательно, дистилляционные линии в таких системах, которым Рейндерс и Минье приписывают этот вариант, должны фактически иметь иное расположение. Об этом еще будет говориться ниже.

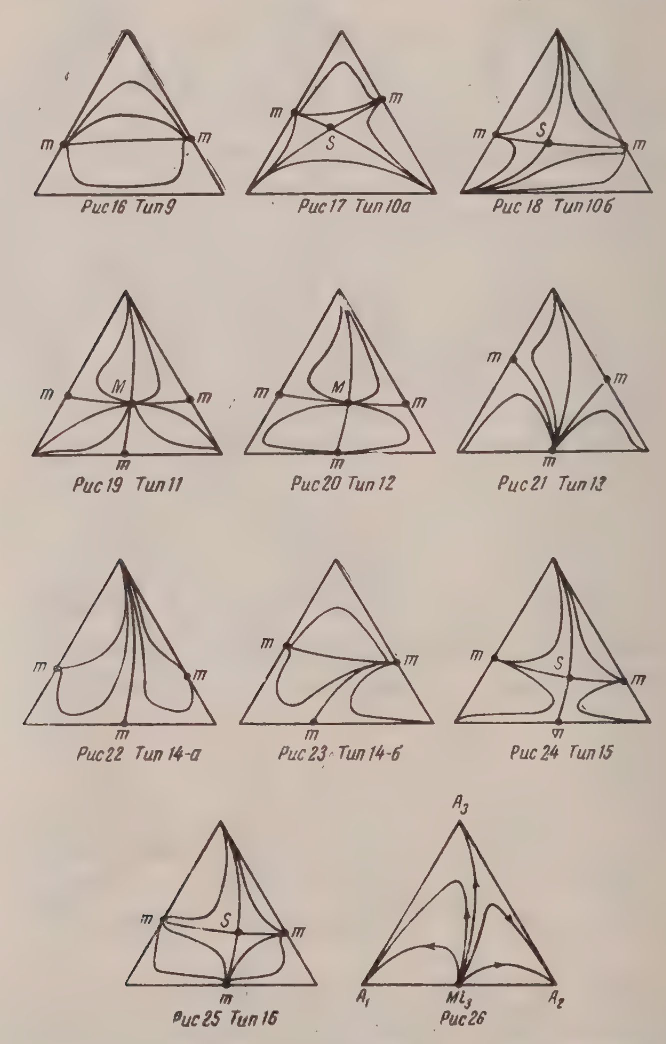


Рис. 16—25. Возможные типы диаграмм дистилляционных линий в тройных гомогенных растворах. Символ m указывает на бинарный азеотроп, M — на тройной максимум или минимум, а S — на тройную седловую точку

Рис. 26. Диаграмма дистилляционных линий для систем со свойствами: $Mi_3 < T_3 < T_2 < T_1$, предложенная Рейндерсом и Минье [4]. Здесь Ti — т. кип. компонента Ai; Mi_3 — т. кип. бинарного азеотропа

В группе II (типы 6—10) тоже наблюдается расщепление некоторых из них на несколько вариантов (типы 8 и 10). Некоторые из представленных здесь вариантов были указаны Рейндерсом и Минье [4]. Тип 8, в реа-

изуется в упоминавшейся уже системе: четыреххлористый углерод + -бензол + этанол [15], рис. 3, *б*. Сюда можно отнести также следующие системы: метилацетат + этилацетат + метанол [23]; бензол + дихлорэтан + этанол [24]. К типу 9 принадлежит система, исследованная Литвиновым [25]: хлороформ + ацетон + сероуглерод.

В группе III только тип 14 расщепляется на два варианта в зависимости от взаимного расположения двух бинарных и одного углового узлов. К группе III принадлежит ряд систем, рассмотренных нами выше, рис. 2, *б*; 3, *в* и *г*.

Итак, в целом мы получили 16 типов диаграмм, изображающих течение процессов открытого испарения в тройных гомогенных системах. Если учесть все подслучаи, получается 22 различных варианта.

Некоторые следствия, вытекающие из правила азеотропии

После того как были установлены все допустимые случаи расположения дестилляционных линий в треугольнике состава, встает новый интересный вопрос: можно ли только по данным для бинарных систем, составляющих рассматриваемую тройную систему, определить, к какому из 16 типов она принадлежит. Оказывается, что этого, вообще говоря, нельзя сделать однозначно. Однако число возможностей будет, во всяком случае, сильно ограничено, а в некоторых случаях на поставленный вопрос можно будет дать положительный ответ. Простейший пример дают тройные системы, не содержащие бинарных азеотропов. Покажем, что в таких системах не могут присутствовать и тройные азеотропы. Мы сохраним здесь прежние ограничения относительно максимального числа азеотропов. В нашем случае правило азеотропии принимает вид: $2C_3 + 2 = 2N_3 + N_1$.

Допустим теперь, что в рассматриваемой системе существует тройной азеотроп. Будем различать два случая: $N_3 = 1$ и $C_3 = 1$. Тогда правило азеотропии дает: 1) $N_3 = 1$, $C_3 = 0$, $N_1 = 0$; 2) $N_3 = 0$, $C_3 = 1$, $N_1 = 4$. В первом случае в тройной системе имеется один узел. Но это, как мы уже указывали, противоречит правилу Шрейнемакерса. Второй вариант невозможен просто потому, что в треугольнике всего три вершины. Наше утверждение, таким образом, доказано. Нужно сказать, что до сих пор не наблюдались такие тройные системы, где отсутствовали бы бинарные азеотропы, но существовал тройной азеотроп. Однако в литературе не отрицается возможность существования таких систем, хотя и отмечается, что они должны встречаться очень редко ([10], стр. 108).

Прежде чем идти дальше, фиксируем компоненты, установив раз и навсегда: $T_3 < T_2 < T_1$, где T_i = т. кип. i-го компонента. Условимся обозначать бинарный максимум т. кип. на стороне, противолежащей вершине A_i, через Ma_i и аналогично Mi_i для минимума. Кроме того, сформулируем очевидное следствие правила Шрейнемакерса: особая точка на треугольнике состава, которой соответствует наибольшая т. кип., или, наоборот, наименьшая т. кип., является узлом. Мы будем также пользоваться правилами Хаазе [3]: если т. кип. в двух бинарных системах, примыкающих к данной вершине, изменяется в одинаковом направлении, если двигаться от исследуемой вершины, то она будет узлом; в противном случае — седлом.

Рассмотрим тройную систему, содержащую только один бинарный азеотроп (группа I), со следующими свойствами: $Mi_3 < T_3 < T_2 < T_1$. Именно для таких систем Рейндерс и Минье [4] предложили схему, изображенную на рис. 26 *.

Однако эта диаграмма вызывает ряд возражений:

---

* Стрелки на рис. 26 указывают направление возрастания т. кип. вдоль дестилляционных линий.

1) По условию т. кип. третьего компонента ниже, чем т. кип. двух остальных компонентов. С другой стороны, обе бинарные системы, образованные третьим компонентом с двумя остальными, не содержат бинарных азеотропов. Это значит, что вдоль обеих сторон $A_1 A_3$ и $A_2 A_3$ т. кип. монотонно возрастает, если двигаться от вершины A_3. Поэтому, в соответствии с правилами Хаазе, эта вершина должна быть узлом, а не седлом, как это предлагают Рейндерс и Миньe.

2) Детальный анализ хода дестилляционных линий вблизи вершин треугольника состава, выполненный Хаазе [3], показывает, что из вершины треугольника не может выходить внутрь его ни одна сингулярная линия. Две сингулярные линии, отвечающие каждой особой точке, в данном случае совпадают со сторонами треугольника.

На диаграмме же Рейндерса и Миньe (рис. 26) из вершины A_3 выходит сингулярная линия, продолжающаяся до Mi_3. Она делит все дестилляционные линии на два различных семейства, начинающихся в общей точке Mi_3 и заканчивающихся в двух разных точках, соответствующих двум чистым компонентам A_1 и A_2.

Выше мы видели, что в разбираемой системе не выполняется также и правило азеотропии.

Истинный ход дестилляционных линий в системах такого вида легко выяснить при помощи правила азеотропии. Применяя правила Хаазе, находим, что все вершины должны быть узлами. Теперь можно предложить три гипотезы: 1) либо рассматриваемая тройная система вообще не имеет тройных азеотропов; 2) либо содержит тройной максимум или минимум т. кип., т. е. узел; 3) либо — тройное седло. В первом случае имеем: $C_3 = N_3 = 0$, $N_1 = 3$. Правило азеотропии принимает вид: $C_2 = N_2 + 1$ и имеет единственное решение: $C_2 = 1$, $N_2 = 0$. Следовательно, Mi_3 должен быть седлом. Однако сделанный вывод противоречит правилу Шрейнемакерса, так как Mi_3 по условию обладает нижайшей т. кип. Во втором случае правило азеотропии принимает следующую форму: $C_2 = N_2 + 3$. Но это уравнение не имеет решений, совместимых с требованием $M = 1$. Остается последняя возможность: тройное седло. И действительно, при $C_3 = 1$, $N_2 = 1$, $N_3 = C_2 = 0$, $N_1 = 3$ никаких противоречий не получается.

Мы приходим, таким образом, к важному результату:

если т. кип. единственного бинарного азеотропа, лежащего на стороне, противоположной вершине, которая отвечает компоненту с наименьшей т. кип. по сравнению с двумя другими чистыми компонентами, ниже т. кип. всех трех чистых компонентов, в тройной системе необходимо должна проявляться тройная седловая точка.

Среди диаграмм простой дестилляции для группы I имеется всего один тип, именно тип 5, с тройной седловой точкой. Поэтому в системе рассмотренного вида открытое испарение должно описываться диаграммой, изображенной на рис. 10, а не диаграммой, предложенной Рейндерсом и Миньe, рис. 26. Следует отметить, что семейство дестилляционных линий на рис. 10 распадается не на два, как у Рейндерса и Миньe, а на четыре различных семейства.

Совершенно аналогичный вывод справедлив для системы с одним бинарным максимумом т. кип. и со свойствами: $T_3 < T_2 < T_1 < Ma_1$. Обобщая, можно сказать: если т. кип. компонента, не образующего азеотропов с двумя другими, лежит между т. кип. этих компонентов, с одной стороны, и т. кип. бинарного азеотропа, образуемого ими, с другой, то в тройной системе необходимо должна проявляться тройная седловая точка.

В связи с полученным результатом, естественно, встает вопрос об его экспериментальной проверке. К сожалению, нам неизвестны работы, где изучались бы системы рассмотренного вида. Имея это в виду, мы постарались, пользуясь таблицами Хорсли [26], подыскать такие системы, которые удовлетворяют поставленным условиям. Мы нашли около 20 по-

Таблица 3

Список тройных систем с одним бинарным азеотропом, удовлетворяющих условию $Mi_3 < T_3 < T_2 < T_1$ или $T_1 < T_2 < T_3 < Ma_3$ (3 строки снизу). Азеотроп образуют компоненты 1 и 2

Компонент 1	T_1, °C	Компонент 2	T_2, °C	Компонент 3	T_3, °C	Т. кип. азеотропа, °C
Этиленгликоль	197,4	Изоамилизовалерат	192,7	Гексахлорэтан	184,8	174,85
н-Гептан	98,5	Этилнитрат	87,7	1,2-Дихлорэтан	83,7	82,5
Этиленгликоль	197,4	Фенилацетат	195,7	Гексахлорэтан	184,8	182,9
н-Гептан	98,5	Пропилформиат	80,8	Метилпропионат	79,7	78
Муравьиная кислота	100,7	Хлористый изобутил	68,85	Этилпропиловый эфир	63,6	62,35
Метанол	64,7	Бромистый этил	38,4	Этилмеркаптан	36,2	34,95
Пропилмеркаптан	67,5	Этилформиат	54,15	Бромистый пропил	54,1	52
Диаллил	60	Метилацетат	57	*Трет.*-хлористый бутил	51,6	51
Метанол	64,7	Йодистый метил	42,6	Метилпропиловый эфир	38,8	38
Трихлорэтилен	86,95	Пропилформиат	80,95	Метилпропионат	79,85	79,5
н-Гептан	98,5	Хлораль	97,75	Бромистый изобутил	96,6	93
Тетрахлорэтилен	120,8	Уксусная кислота	118,5	Этилизобутират	10,1	107,35
Хлоруксусная кислота	189,35	Гексахлорэтан	184,8	Бензальдегид	179,2	171,2
Пентахлорэтан	161,9	Фурфурол	161,4	Пропилизовалерат	155,7	155,15
Хлоруксусная кислота	189,35	*п*-Бромтолуол	185	Бензальдегид	179,2	174,1
Йодистый изобутил	120,4	Уксусная кислота	118,5	Этилизобутират	110,1	109,5
Бромистый изоамил	120,65	Уксусная кислота	118,5	Этилизобутират	110,1	108,65
Этанол	78,3	Хлораль	97,75	Этилизобутират	110,1	116,2
Пиридин	115,5	Уксусная кислота	118,5	Окись мезитила	130,5	139,7
Пиридин	115,5	Уксусная кислота	118,5	Бутилацетат	126	139,7

добных систем; они перечислены в табл. 3. Правда, некоторые из них, по-видимому, следует исключить ввиду расслаивания.

Для систем с двумя бинарными азеотропами мы можем высказать следующее предложение: если в тройной системе имеется один бинарный азеотроп с максимумом т. кип. и другой — с минимумом при условии, что т. кип. первого является наибольшей, а второго — наименьшей в сравнении с чистыми компонентами, причем либо максимум находится на стороне, противолежащей вершине для компонента с наибольшей т. кип., либо минимум лежит на стороне, противолежащей вершине для компонента с наименьшей т. кип., то в такой системе необходимо проявляется тройная седловая точка.

Разберем подробно один относящийся сюда случай: $Mi_3 < T_3 < T_2 < T_1 < Ma_2$. Правила Хаазе для такой системы дают: $N_1 = 2$. Из группы II сюда подходят типы 6, 8 и 10.

Однако не все они в действительности реализуются. Рассмотрим тип 6; он содержит тройной узел. Правила Хаазе точно фиксируют положение седловой вершины: это — A_1, и это как раз та вершина, к которой примыкают две бинарные системы, содержащие азеотропы. Но из диаграммы типа 6, рис. 11, следует, что такая вершина является узловой вершиной. Полученное противоречие позволяет отбросить эту возможность. Допустим, теперь, что осуществляется тип 8; он не содержит тройных азеотропов вообще. Следовательно, ввиду того, что в таком случае бинарные азеотропы обладают крайними т. кип. по сравнению с чистыми компонентами, оба бинарных азеотропа, как вытекает из упоминавшегося выше следствия из правила Шрейнемакерса, должны быть узлами. Но, с другой стороны, тип 8, рис. 13—15, требует, чтобы один из бинарных азеотропов обязательно был седлом. Остается последняя возможность — тип 10, содержащий тройное седло, рис. 17, 18. Здесь мы не встречаем каких-либо противоречий. Утверждение доказано. То же самое показывает анализ других случаев, которые могут здесь представиться.

Таблица 4

Компонент 1	T_1, °C	Т. кип. азеотр.	Компонент 2	T_2, °C	Т. кип. азеотр.	Компонент 3	T_3, °C
Гексахлорэтан	184,8	173,7	Фенол	182,2	185,6	Бензальдегид	179,2
Гексахлорэтан	184,8	177,7	Фенол	182,2	185	Изоамилбутират	178,5
1-2-Дибромэтан	131,5	114,35	Уксусная кислота	118,5	139,7	Пиридин	115,5

Системы только что разобранного вида экспериментально до сих пор не изучались. По таблицам Хорсли [26] мы подобрали три таких системы; они собраны в табл. 4. Если они не расслаиваются, в них должна существовать тройная седловая точка.

Считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. А. В. Сторонкину, по инициативе которого была выполнена настоящая работа.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Мы приведем здесь краткий анализ качественных особенностей поведения дистилляционных линий в окрестности особой точки уравнения

$$\frac{dx_2'}{dx_1'} = \frac{x_2'' - x_2'}{x_1'' - x_1'}, \qquad (1')$$

предложенного Шрейнемакерсом ([1], см. также работу Хаазе [3]), для описания процессов открытого испарения в тройных системах. В уравнении (1′) штрих относится

раствору, два штриха — к пару; рассматривается двухфазное равновесие жидкость—пар в трехкомпонентной системе, состав которой описывается молярными долями x_1, x_2 любых двух компонентов; одна из переменных P или T фиксирована.

Обобщенный второй закон Д. П. Коновалова [10], который утверждает, что экстремумам давления или температуры отвечает равенство составов сосуществующих фаз произвольной n-компонентной системы, позволяет сделать вывод, что особые точки уравнения (1′), определяемые системой равенств

$$x_2'' = x_2', \quad x_1'' = x_1', \tag{2'}$$

совпадают с азеотропными точками рассматриваемых систем. Очевидно, вершины треугольника состава тоже являются особыми точками уравнения (1′). Для нахождения связи между составами пара и раствора, что необходимо для интегрирования этого уравнения, удобно воспользоваться условиями равновесия двухфазной трехкомпонентной системы в виде [10]:

$$\zeta_i' [x_1', x_2', P'(x_1', x_2')] = \zeta_i'' [x_1'', x_2'', P''(x_1'', x_2'')] \tag{3'}$$
$$(i = 1, 2)$$

для определенности рассматривается изотермическая дистилляция). Рассмотрим произвольную особую точку уравнения (1′) с координатами x_{10}, x_{20} и разложим обе стороны (3′) в ряд по степеням переменных

$$\begin{aligned} x_1' - x_{10} = \eta', \quad x_1'' - x_{10} = \eta'', \\ x_2' - x_{20} = \xi', \quad x_2'' - x_{20} = \xi''. \end{aligned} \tag{4'}$$

В достаточно малой окрестности особой точки можно ограничиться только линейными членами этого разложения. Тогда пара уравнений (3′) позволяет выразить переменные пара η'', ξ'' через переменные раствора η', ξ'. Опуская промежуточные выкладки, выпишем окончательный результат

$$\begin{aligned} \eta'' = A_1\eta' + B_1\xi', \\ \xi'' = A_2\eta' + B_2\xi'. \end{aligned} \tag{5'}$$

Здесь

$$A_1 = \frac{1}{D}\begin{vmatrix} \gamma_{11}' & \gamma_{12}'' \\ \gamma_{21}' & \gamma_{22}'' \end{vmatrix}, \quad A_2 = \frac{1}{D}\begin{vmatrix} \gamma_{11}'' & \gamma_{11}' \\ \gamma_{21}'' & \gamma_{21}' \end{vmatrix}, \quad D = \begin{vmatrix} \gamma_{11}'' & \gamma_{12}'' \\ \gamma_{21}'' & \gamma_{22}'' \end{vmatrix}. \tag{6'}$$
$$B_1 = \frac{1}{D}\begin{vmatrix} \gamma_{12}' & \gamma_{12}'' \\ \gamma_{22}' & \gamma_{22}'' \end{vmatrix}, \quad B_2 = \frac{1}{D}\begin{vmatrix} \gamma_{11}'' & \gamma_{12}' \\ \gamma_{21}'' & \gamma_{22}' \end{vmatrix};$$

Величины γ_{ik} даются формулами

$$\begin{aligned} \gamma_{11}' = \zeta_{11}' + \alpha_1'\beta_1', \quad \gamma_{11}'' = \zeta_{11}'' + \alpha_1''\beta_1'', \\ \gamma_{21}' = \zeta_{21}' + \alpha_2'\beta_1', \quad \gamma_{21}'' = \zeta_{21}'' + \alpha_2''\beta_1'', \\ \gamma_{12}' = \zeta_{12}' + \alpha_1'\beta_2', \quad \gamma_{12}'' = \zeta_{12}'' + \alpha_1''\beta_2'', \\ \gamma_{22}' = \zeta_{22}' + \alpha_2'\beta_2', \quad \gamma_{12}'' = \zeta_{22}'' + \alpha_1''\beta_2''. \end{aligned} \tag{7'}$$

Далее

$$\begin{aligned} \alpha_i' = \left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)' \quad \beta_i' = \left(\frac{\partial P}{\partial x_i}\right)' \\ \alpha_i'' = \left(\frac{\partial v}{\partial x i}\right)'' \quad \beta_i'' = \left(\frac{\partial P}{\partial x_i}\right)'' \quad (i = 1, 2), \end{aligned} \tag{8'}$$

Все производные, входящие в выражения (8′), должны вычисляться для особой точки.

Подставляя выражения (5′), если учесть также (4′), в уравнение (1′), получим дифференциальное уравнение вида

$$\frac{d\xi'}{d\eta'} = \frac{A_2\eta' + (B_2 - 1)\xi'}{(A_1 - 1)\eta' + B_1\xi'}. \tag{9'}$$

Чтобы иметь возможность применять уравнение (9′) к особым точкам, нам необходимо выяснить предельные свойства коэффициентов A_1, A_2, B_1, B_2 на сторонах треугольника. В дальнейшем мы ограничимся только стороной A_1A_3 и, следовательно, будем рассматривать только одну вершину A_3. Однако, ввиду произвола в нумерации

компонентов, наши заключения будут справедливы и для других сторон и вершин треугольника. При переходе к пределу нужно учитывать, что коэффициенты α_i', α_i'' и β_i', β_i'' $(i = 1, 2)$ остаются на стороне A_1A_3 конечными. Ограничены сверху также, как известно [10], и производные ζ_{11}', ζ_{11}'', ζ_{12}', ζ_{12}'', тогда как величины ζ_{22}' и ζ_{22}'' при выходе на сторону A_1A_3 стремятся к бесконечности. Отсюда следует, что и определитель D стремится к бесконечности; числители в выражениях для A_1, B_1, B_2 [см (6')] тоже стремятся к бесконечности. Напротив, числитель в выражении для A_2 остается при этом конечным. Отсюда сразу следует

$$\lim_{A_1A_3} A_2 = 0. \qquad (10')$$

Можно показать,что и остальные коэффициенты A_1, B_1, B_2 принимают в пределе конечные значения, отличные, вообще говоря, от нуля; их явные выражения нам не понадобятся. Заметим, что равенство (10') выполняется в любой точке стороны треугольника и, следовательно, как в бинарном азеотропе, лежащем на этой стороне, так и в вершине.

Теперь мы можем заняться интегрированием уравнения (9'), что можно выполнить в явном виде. Мы не будем выписывать соответствующих формул, а сразу воспользуемся результатами качественной теории дифференциальных уравнений ([9], стр. 38).

Оказывается, что нужно различать два качественно различных случая

а) $\Delta \geqslant 0$,

б) $\Delta < 0$,

где

$$\Delta = (B_2 - A_1)^2 + 4B_1A_2. \qquad (11')$$

В первом случае особая точка дифференциального уравнения (1') может быть либо седлом, либо узлом, во втором — фокусом или центром.

Мы докажем теперь,что условия устойчивости требуют, чтобы дискриминант Δ был положителен в каждой особой точке уравнения (1'). Рассмотрим сначала особые точки, лежащие на границе треугольника состава, а именно те, которые лежат на стороне A_1A_3. Для них имеет место равенство (10'). В этом случае

$$\Delta = (B_2 - A_1)^2,$$

что заведомо неотрицательно. То же справедливо, конечно, и для других бинарных азеотропов и вершин треугольника. Мы видим, таким образом, что на границе треугольника требование положительности Δ выполняется автоматически без необходимости прибегать к условиям устойчивости относительно непрерывных изменений состояния.

Не так, однако, обстоит дело в случае тройных азеотропов, расположенных внутри треугольника. Сформулируем, прежде всего, условия устойчивости, которым должна удовлетворять каждая из сосуществующих фаз. Они имеют вид

$$\begin{vmatrix} \zeta_{11}' & \zeta_{12}' \\ \zeta_{21}' & \zeta_{22}' \end{vmatrix} > 0, \quad \begin{vmatrix} \zeta_{11}'' & \zeta_{12}'' \\ \zeta_{21}'' & \zeta_{22}'' \end{vmatrix} > 0 \qquad (12')$$

и, кроме того, должно быть

$$\begin{aligned} \zeta_{11}' > 0, \quad \zeta_{22}' > 0, \\ \zeta_{11}'' > 0, \quad \zeta_{22}'' > 0. \end{aligned} \qquad (13)$$

Строгое обоснование этих неравенств можно найти в монографии А. В. Сторонкина [10].

Обратимся теперь к выражениям (6') и (7'). В тройном азеотропе должно быть, как известно [см. определения (8')],

$$\beta_1' = \beta_2' = \beta_1'' = \beta_2'' = 0.$$

Выражения (6') можно поэтому переписать иначе:

$$A_1 = \frac{1}{E}\begin{vmatrix} \zeta_{11}' & \zeta_{12}'' \\ \zeta_{21}' & \zeta_{22}'' \end{vmatrix}, \quad A_2 = \frac{1}{D}\begin{vmatrix} \zeta_{11}'' & \zeta_{11}' \\ \zeta_{21}'' & \zeta_{21}' \end{vmatrix},$$
$$B_1 = \frac{1}{D}\begin{vmatrix} \zeta_{12}' & \zeta_{12}'' \\ \zeta_{22}' & \zeta_{22}'' \end{vmatrix}, \quad B_2 = \frac{1}{D}\begin{vmatrix} \zeta_{11}'' & \zeta_{12}' \\ \zeta_{21}'' & \zeta_{22}' \end{vmatrix}, \quad D = \begin{vmatrix} \zeta_{11}'' & \zeta_{12}'' \\ \zeta_{21}'' & \zeta_{22}'' \end{vmatrix}. \qquad (14')$$

Внимательно вглядываясь в выражения (14′), заметим, что коэффициенты A_1, A_2, B_1 и B_2 должны удовлетворять двум парам тождеств:

$$\zeta''_{11}A_1 + \zeta''_{12}A_2 = \zeta'_{11},$$
$$\zeta''_{21}A_1 + \zeta''_{22}A_2 = \zeta'_{21} \qquad (15')$$

и

$$\zeta''_{11}B_1 + \zeta''_{12}B_2 = \zeta'_{12},$$
$$\zeta''_{21}B_1 + \zeta''_{22}B_2 = \zeta'_{22}. \qquad (16')$$

Если теперь учесть, что величины ζ_{12} и ζ_{21}, как вторые производные ζ-потенциала по одним и тем же переменным, должны быть равны в каждой из двух сосуществующих фаз, т. е.

$$\zeta'_{12} = \zeta'_{21}, \quad \zeta''_{12} = \zeta''_{21}, \qquad (17')$$

то мы можем из уравнений (15′) и (16′) вывести равенство

$$\zeta''_{21}A_1 + \zeta''_{22}A_2 = \zeta''_{11}B_1 + \zeta''_{12}B_2. \qquad (18')$$

Далее, если еще раз использовать (17′) и возвести равенство (18′) в квадрат, мы получим

$$(\zeta''_{12})^2 (B_2 - A_1)^2 + 4\zeta''_{11}\zeta''_{22}A_2B_1 = (\zeta''_{11})^2 B_1^2 + (\zeta''_{22})^2 A_2^2 + 2\zeta''_{11}\zeta''_{22}B_1A_2 =$$
$$= (\zeta''_{11}B_1 + \zeta''_{22}A_2)^2 > 0. \qquad (19')$$

Теперь мы можем воспользоваться условиями устойчивости, примененными к паровой фазе [см. второе из неравенств (12′)]:

$$\zeta''_{11}\zeta''_{22} > (\zeta''_{12})^2.$$

Следовательно, заменяя в левой части неравенства (19′) $(\zeta''_{12})^2$ на $\zeta''_{11}\zeta''_{22}$, мы не нарушим этого неравенства. Это дает

$$\zeta''_{11}\zeta''_{22} \{(B_2 - A_1)^2 + 4B_1A_2\} > 0.$$

Учитывая положительность производных ζ''_{11}, ζ''_{22} [см. неравенства (13′)], получим окончательно требуемый результат

$$\Delta = (B_2 - A_1)^2 + 4B_1A_2 > 0.$$

Выводы

1. Теоретически показано, что между числами различных типов особых точек (азеотропов и вершин треугольника состава) в тройных гомогенных растворах существует определенная связь.

2. Продемонстрировано на конкретных примерах, что эта связь находится в соответствии с экспериментом.

3. Выведено 16 различных типов диаграмм, описывающих процессы открытого испарения в тройных гомогенных растворах.

4. Установлено, что в тройных системах определенного вида необходимо присутствует тройная седловая точка.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 28. III. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. A. H. Schreinemakers, Z. phys. Chem., **36**, 413, 1901.
2. W. Ostwald, Abhandl. math.-phys. Kl. Sächs. Akad. Wiss., **25**, 413, 1900.
3. R. Haase, Z. Naturforsch., **4a**, 342, 1949.
4. W. Reinders, C. de Minjer, Recueil trav. chim., **59**, 207, 1940.
5. И. Н. Бушмакин и И. Н. Киш, Ж. прикл. химии, **30**, 200, 1957.
6. И. Н. Бушмакин и И. Н. Киш, Ж. прикл. химии, **30**, 561, 1957.
7. W. Reinders, C. de Minjer, Recueil trav. chim., **59**, 369, 392, 1940.
8. R. Haase, Z. Naturforsch., **2a**, 492, 1947.
9. В. В. Немыцкий и В. В. Степанов, Качественная теория дифференциальных уравнений, ГИТТЛ, М.—Л., 1947, стр. 38 и сл. Можно также рекомендо-

вать книгу «Математика, ее содержание, методы и значение», т. II, стр. 34—47. Изд-во АН СССР, Москва, 1956.
10. А. В. Сторонкин, Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем, Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1948.
11. А. В. Сторонкин и А. Г. Морачевский, Ж. физ. химии, 29, 2194, 1955.
12. Анри Пуанкаре, О кривых, определяемых дифференциальными уравнениями, ГИТТЛ, М.—Л., 1947.
13. Г. Зейферт и В. Трельфалль, Топология, ГОНТИ, М.—Л., 1938.
14. J. Griswold a. C. B. Buford, Industr. and Eng. Chem., 41, 2347, 1949
15. F. A. H. Schreinemakers, Z. phys. Chem., 48, 257, 1904.
16. Н. Д. Литвинов и Л. Я. Кондрашова, Ж. физ. химии, 25, 153, 1951.
17. А. В. Сторонкин и А. Г. Морачевский, Ж. физ. химии, 30, 1297, 1956.
18. M. A. Rozanoff, J. G. W. Schulze and R. A. Dunphy, J. Amer. Chem. Soc., 36, 2480, 1914.
19. S. H. Ward a. M. van Winkle, Industr. and. Engng. Chem., 46, 338, 1954
20. E. Berl und O. Samtleben, Z. angew. Chem., 35, 206, 1922.
21. К. П. Андреев и Ю. А. Цирлин, Ж. прикл. химии, 27, 402, 1954.
22. H. Steinhauser and K. White, Industr. and Engng Chem.,41, 2912, 1949.
23. G. Bredig und R. Bauer, Z. phys. Chem., 130, 15, 1927.
24. В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина, Ж. физ. химии, 26, 719, 1952.
25. Н. Д. Литвинов, Ж. физ. химии, 26, 1144, 1952.
26. Л. Хорсли, Таблицы азеотропных смесей, ИИЛ, Москва, 1951.

SOME QUESTIONS CONCERNING THE STRUCTURE OF TWO PHASE LIQUID-VAPOR EQUILIBRIUM DIAGRAMS OF TERNARY HOMOGENEOUS SOLUTIONS

***Yu. V. Gurikov** (Leningrad)*

Summary

In this report the problem is examined of the relation between the numbers of singular points of various types (azeotropes and the vertices of the composition triangle) on the family of curves for open vaporization in ternary homogeneous solutions. The derivation is based on one of the results of Poincare on the qualitative theory of differential equations.

The formula obtained is in excellent agreement with experiment and permits the development of a complete classification of open vaporization in ternary systems. It is especially noteworthy that the relationship is applicable to the analysis of isothermal-isobaric diagrams. One of its interesting corollaries is the conclusion that a ternary azeotrope of the saddle type must be present in certain ternary systems.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

ОБ ЭФФЕКТЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РЕГУЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

Ким Ен Хо

Трехкомпонентные растворы очень часто встречаются в практике. Такие вопросы, как влияние третьего растворителя на изменение летучести компонентов раствора при экстракционных и азеотропных перегонках, распределение веществ между разными фазами в процессе экстракции, требуют подробного исследования трехкомпонентных (или многокомпонентных) систем.

Теория трехкомпонентных растворов основывается на теоретических исследованиях бинарных растворов. Во многих случаях теоретические результаты, полученные для бинарных систем, могут сразу применяться к многокомпонентным системам. Однако это не всегда бывает. В настоящей работе встречается один из таких случаев.

Цель настоящей работы — получить замкнутые формулы для термодинамических функций трехкомпонентного строго регулярного раствора и рассмотреть эффект упорядочения в такой системе. Мы используем статистический метод Кирквуда [1].

Существует ряд разных определений регулярного раствора [2], из них мы выберем определение Гуггенгейма. Нами принимается квазикристаллическая модель раствора, и молекулы компонентов раствора предполагаются настолько близкими по размерам и форме, что они могут взаимно замещать друг друга в решетке.

Пусть раствор состоит из молекул трех (1, 2, 3) сортов. Обозначим число молекул каждого сорта соответственно через N_1, N_2, N_3, тогда общее число молекул $N = N_1 + N_2 + N_3$.

Кроме того, обозначим число пар 2—3, 3—1, 1—2 ближайших соседей через Nzp, Nzq и Nzr, где z — координационное число. Рассмотрим парное взаимодействие ближайших соседей. Для этого напишем конфигурационную энергию системы следующим образом:

$$U = U_0 + N(w_{23}p + w_{31}q + w_{12}r), \tag{1}$$

где

$$w_{23} = z\left[U_{23} - \frac{1}{2}(U_{22} + U_{33})\right],$$

$$w_{31} = z\left[U_{31} - \frac{1}{2}(U_{33} + U_{11})\right], \tag{2}$$

$$w_{12} = z\left[U_{12} - \frac{1}{2}(U_{11} + U_{22})\right].$$

Здесь U_0 — потенциальная энергия раствора, где энергия молекул N_1, N_2 и N_3 взята при стандартных условиях; U_{ij} — энергия взаимодействия молекул по парам; w_{ij} является энергией взаимообмена.

Введем безразмерные величины α_k, связанные с энергией взаимообмена w_{ij}:

$$\alpha_1 = \frac{w_{23}}{kT}, \quad \alpha_2 = \frac{w_{31}}{kT}, \quad \alpha_3 = \frac{w_{12}}{kT}. \tag{3}$$

Конфигурационную часть свободной энергии системы можно написать

$$F_{\text{конф}} = -kT \ln Q_{\text{конф}}, \tag{4}$$

где $Q_{\text{конф}}$ — конфигурационная сумма состояний:

$$Q_{\text{конф}} = \sum e^{-U/kT} = e^{-U_0/kT} \sum e^{-N(\alpha_1 p + \alpha_2 q + \alpha_3 r)}, \tag{5}$$

и суммирование ведется по всем конфигурациям.

Обозначим через $\omega(p, q, r)$ число конфигураций, принадлежащих к одному и тому же набору чисел p, q и r. Считая, что

$$\sum_{p, q, r} \omega(p, q, r) = \frac{N!}{N_1!\, N_2!\, N_3!}, \tag{6}$$

определим функцию распределения

$$\varphi(p, q, r) = \left(\frac{N!}{N_1!\, N_2!\, N_3!}\right)^{-1} \omega(p, q, r). \tag{7}$$

Так как сумма в правой части уравнения (5) равна

$$\left(\frac{N!}{N_1!\, N_2!\, N_3!}\right)^{-1} \sum_{r, q, p} \varphi(p, q, r)\, e^{-N(\alpha_1 p + \alpha_2 q + \alpha_3 r)},$$

то при помощи (4) и формулы Стирлинга избыточную свободную энергию можно написать

$$F^E = -\ln \sigma, \tag{8}$$

где

$$\sigma = \sum_{p, q, r} \varphi(p, q, r)\, e^{-N(\alpha_1 p + \alpha_2 q + \alpha_3 r)}. \tag{9}$$

Наша задача теперь состоит в том, чтобы вычислить σ или $\ln \sigma$. Для этого разложим величину $\ln \sigma$ в степенной ряд:

$$\ln \sigma = \sum_{h, k, l}^{\infty}{}' \frac{\lambda_{hkl}}{h!\, k!\, l!} (-N\alpha_1)^h (-N\alpha_2)^k (-N\alpha_3)^l, \tag{10}$$

где суммирование ведется по всем значениям h, k и l, за исключением только $h = k = l = 0$; λ_{hkl} является полуинвариантом Тиле. Полуинварианты λ_{hkl} можно выразить через моменты

$$M_{hkl} = \sum_{p, q, r} \varphi(p, q, r)\, p^h q^k r^l. \tag{11}$$

Алгебраические преобразования приводят к следующим соотношениям:

$$\begin{aligned}
&\lambda_{100} = M_{100}, \quad \lambda_{010} = M_{010}, \quad \lambda_{001} = M_{001},\\
&\lambda_{200} = M_{200} - (M_{100})^2,\\
&\lambda_{020} = M_{020} - (M_{010})^2,\\
&\lambda_{002} = M_{002} - (M_{001})^2,\\
&\lambda_{011} = M_{011} - M_{010} M_{001},\\
&\lambda_{101} = M_{101} - M_{100} M_{001},\\
&\lambda_{110} = M_{110} - M_{100} M_{010},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{aligned} \tag{12}$$

Обратимся теперь к вычислению моментов M_{hkl}, следуя методу Кирквуда [1]. Введем переменные $\eta_1 \ldots \eta_N$, $\zeta_1 \ldots \zeta_N$, $\rho_1 \ldots \rho_N$ для однозначного

пределения конфигурации раствора. Переменная η_a представляет собою число молекул сорта 1 в месте решетки a, ζ_b — число молекул сорта 2 в месте b и ρ_c — число молекул сорта 3 в месте c. Каждая переменная может принимать значения 1 и 0. η_a, ζ_b и ρ_c связаны друг с другом соотношениями:

$$\eta_a + \zeta_a + \rho_a = 1 \ (a = 1, \ldots, N); \tag{13}$$

$$\sum_{a=1}^{N} \eta_a = N_1, \quad \sum_{b=1}^{N} \zeta_b = N_2, \quad \sum_{c=1}^{N} \rho_c = N_3. \tag{14}$$

При помощи этих переменных можно выразить величины p, q и r следующим образом:

$$\begin{gathered} p = \frac{1}{Nz} \sum_{a,\, b=1}^{N} \lambda_{ab} \zeta_a \rho_b, \\ q = \frac{1}{Nz} \sum_{a,\, b=1}^{N} \lambda_{ab} \rho_a \eta_b, \\ r = \frac{1}{Nz} \sum_{a,\, b=1}^{N} \lambda_{ab} \eta_a \zeta_b, \end{gathered} \tag{15}$$

где λ_{ab} — элемент матрицы; он равен единице, если места a и b являются соседними между собой, и — нулю, если места a и b не находятся рядом. Легко видеть, что

$$\sum_{b=1}^{N} \lambda_{ab} = \sum_{a=1}^{N} \lambda_{ab} = z. \tag{16}$$

Перепишем (11) следующим образом:

$$\begin{aligned} M_{hkl} &= \left(\frac{N!}{N_1!\, N_2!\, N_3!} \right)^{-1} \sum_{p,\, q,\, r} \omega(p, q, r)\, p^h q^k r^l = \\ &= \left(\frac{N!}{N_1!\, N_2!\, N_3!} \right)^{-1} \sum_{\eta,\, \zeta,\, \rho} [p(\zeta_1 \ldots \zeta_N, \rho_1 \ldots \rho_N)]^h \times \\ &\times [q(\rho_1 \ldots \rho_N, \eta_1 \ldots \eta_N)]^k [r(\eta_1 \ldots \eta_N, \zeta_1 \ldots \zeta_N)]^l = \\ &= \left(\frac{N!}{N_1!\, N_2!\, N_3!} \right)^{-1} \frac{1}{(Nz)^{h+k+l}} H_{hkl}, \end{aligned} \tag{17}$$

где

$$H_{hkl} = \sum_{\eta,\, \zeta,\, \rho} \left[\left(\sum_{a,\, b=1}^{N} \lambda_{ab} \zeta_a \rho_b \right)^h \left(\sum_{a,\, b=1}^{N} \lambda_{ab} \rho_a \eta_b \right)^k \left(\sum_{a,\, b=1}^{N} \lambda_{ab} \eta_a \zeta_b \right)^l \right]. \tag{18}$$

Здесь суммирование $\sum\limits_{\eta,\, \rho,\, \zeta}$ ведется по всевозможным значениям: $\eta_1 \ldots \eta_N$, $\zeta_1 \ldots \zeta_N, \rho_1 \ldots \rho_N$ с учетом условий (13) и (14). Поскольку для числа

$m > 0$, $\eta_a^m = \eta_a$, $\zeta_a^m = \zeta_a$, $\rho_a^m = \rho_a$, то получаем

$$M_{hkl} = \frac{1}{(Nz)^{h+k+l}} \left(\nu_{011}^{(100)} y_{011} + \nu_{101}^{(010)} y_{101} + \nu_{110}^{(001)} y_{110} + \sum_{u=1}^{h+k} \sum_{t=1}^{h+l} \sum_{s=1}^{k+l} \nu_{stu}^{(hkl)} y_{stu} \right), \tag{19}$$

где $\nu_{stu}^{(hkl)}$ — общее число членов в сумме H_{hkl}, имеющих отличные $s+t+u$ индексы $a_1 \ldots a_s$, $b_1 \ldots b_t$, $c_1 \ldots c_u$ и

$$y_{stu} = \left(\frac{N!}{N_1!\,N_2!\,N_3!}\right)^{-1} \sum_{\eta,\,\zeta,\,\rho} \eta_{a_1} \ldots \eta_{a_s}\, \zeta_{b_1} \ldots \zeta_{b_t}\, \rho_{c_1} \ldots \rho_{c_u}; \tag{20}$$

В уравнении (19) слагаемые $\nu_{011}^{(100)} y_{011} + \nu_{101}^{(010)} y_{101} + \nu_{110}^{(001)} y_{110}$, находящиеся в скобках, необходимы, только когда два из h, k и l равны нулю, в противном случае их надо отбросить.

Найдем значения y_{stu}. Произведение $\eta_{a_1} \ldots \eta_{a_s} \zeta_{b_1} \ldots \zeta_{b_t}\ \rho_{c_1} \ldots \rho_{c_u}$ равно единице, когда s мест $a_1 \ldots a_s$ заняты молекулами сорта 1, t мест $b_1 \ldots b_t$ — молекулами сорта 2 и u мест $c_1 \ldots c_u$ — молекулами сорта 3, и равно нулю в противном случае. Следовательно, сумма таких произведений равняется числу вариантов таких конфигураций, в которых $N_1 - s$ молекул сорта 1, $N_2 - t$ молекул сорта 2, и $N_3 - u$ молекул сорта 3 (общее число — $N - s - t - u$) распределяются на $N - s - t - u$ местах, т. е. $(N - s - t - u)!/(N_1 - s)!\,(N_2 - t)!\,(N_3 - u)!$. Отсюда следует, что

$$y_{stu} = \left(\frac{N!}{N_1!\,N_2!\,N_3!}\right)^{-1} \frac{(N-s-t-u)!}{(N_1-s)!\,(N_2-t)!\,(N_3-u)!}. \tag{21}$$

Как видно, y_{stu} зависит только от чисел s, t и u и не зависит от того, какие же значения имели бы отдельные индексы $a_1 \ldots a_s$, $b_1 \ldots b_t$, $c_1 \ldots c_u$.

Не пытаясь найти общую формулу для $\nu_{stu}^{(hkl)}$ и ограничиваясь вычислением только некоторых первых значений, получаем

$$\begin{aligned}
\nu_{011}^{(100)} &= \nu_{101}^{(010)} = \nu_{110}^{(001)} = Nz,\\
\nu_{111}^{(110)} &= \nu_{111}^{(101)} = \nu_{111}^{(010)} = Nz(z-1),\\
\nu_{112}^{(110)} &= \nu_{121}^{(101)} = \nu_{211}^{(011)} = N^2z^2 - 4Nz^2 + 2Nz,\\
\nu_{011}^{(200)} &= \nu_{101}^{(020)} = \nu_{110}^{(002)} = Nz,\\
\nu_{012}^{(200)} = \nu_{021}^{(200)} &= \nu_{102}^{(020)} = \nu_{201}^{(020)} = \nu_{120}^{(002)} = \nu_{210}^{(002)} = Nz(z-1),\\
\nu_{022}^{(200)} &= \nu_{202}^{(020)} = \nu_{220}^{(002)} = N^2z^2 - 4Nz^2 + 2Nz.
\end{aligned} \tag{22}$$

Подставляя значения $\nu_{stu}^{(hkl)}$ из (22) и y_{stu} из (21) в формулы (19), находим

$$\begin{aligned}
M_{100} &= x_2x_3(1+N^{-1}) + O(N^{-2}),\\
M_{010} &= x_3x_1(1+N^{-1}) + O(N^{-2}),\\
M_{001} &= x_1x_2(1+N^{-1}) + O(N^{-2}),\\
M_{110} &= x_1x_2x_3^2 + (Nz)^{-1}x_1x_2x_3(2x_3 + 2zx_3 - 1) + O(N^{-2}),\\
M_{101} &= x_1x_2^2x_3 + (Nz)^{-1}x_1x_2x_3(2x_2 + 2zx_2 - 1) + O(N^{-2}),\\
M_{011} &= x_1^2x_2x_3 + (Nz)^{-1}x_1x_2x_3(2x_1 + 2zx_1 - 1) + O(N^{-2}),\\
M_{200} &= x_2^2x_3^2 + (Nz)^{-1}x_2x_3(2x_2x_3 + 2zx_2x_3 + x_1) + O(N^{-2}),\\
M_{020} &= x_3^2x_1^2 + (Nz)^{-1}x_3x_1(2x_3x_1 + 2zx_1x_2 + x_3) + O(N^{-2}),\\
M_{002} &= x_1^2x_2^2 + (Nz)^{-1}x_1x_2(2x_1x_2 + 2zx_1x_2 + x_3) + O(N^{-2}).
\end{aligned} \tag{23}$$

Подставляя эти значения M_{hkl} в (12), находим

$$\lambda_{100} = x_1x_2(1+N^{-1}) + O(N^{-2}),$$

$$\begin{aligned}
\lambda_{010} &= x_3 x_1 (1 + N^{-1}) + O(N^{-2}),\\
\lambda_{001} &= x_1 x_2 (1 + N^{-1}) + O(N^{-2}),\\
\lambda_{200} &= (Nz)^{-1} x_2 x_3 (x_1 + 2x_2 x_3) + O(N^{-2}),\\
\lambda_{020} &= (Nz)^{-1} x_3 x_1 (x_2 + 2x_3 x_1) + O(N^{-2}),\\
\lambda_{002} &= (Nz)^{-1} x_1 x_2 (x_3 + 2x_1 x_2) + O(N^{-2}),\\
\lambda_{011} &= (Nz)^{-1} x_1 x_2 x_3 (2x_1 - 1) + O(N^{-2}),\\
\lambda_{101} &= (Nz)^{-1} x_1 x_2 x_3 (2x_2 - 1) + O(N^{-2}),\\
\lambda_{110} &= (Nz)^{-1} x_1 x_2 x_3 (2x_3 - 1) + O(N^{-2}).
\end{aligned} \tag{24}$$

Из уравнений (8), (9) и (10) при помощи (24) можно вычислить избыточную свободную энергию. Ограничиваясь при этом вторыми степенями α_i в ряде, получаем

$$\begin{aligned}
\frac{F^E}{NkT} &= \alpha_1 x_2 x_3 + \alpha_2 x_3 x_1 + \alpha_3 x_1 x_2 +\\
&+ z^{-1} x_1 x_2 x_3 \Big[\alpha_2\alpha_3 (1 - 2x_1) + \alpha_3\alpha_1 (1 - 2x_2) + \alpha_1\alpha_2 (1 - 2x_3) - \frac{1}{2} (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2)\Big] -\\
&- z^{-1} (\alpha_1^2 x_2^2 x_3^2 + \alpha_2^2 x_3^2 x_1^2 + \alpha_3^2 x_1^2 x_2^2).
\end{aligned} \tag{25}$$

Обозначим

$$A_{ij} = \alpha_i \alpha_j \quad (i,\ j = 1,\ 2,\ 3), \tag{26}$$

и напишем (25) в виде:

$$\begin{aligned}
\frac{F^E}{NkT} &= \alpha_1 x_2 x_3 + \alpha_2 x_3 x_1 + \alpha_3 x_1 x_2 +\\
&+ z^{-1} x_1 x_2 x_3 \Big[A_{23} (1 - 2x_1) + A_{31} (1 - 2x_2) + A_{12} (1 - 2x_3) - \frac{1}{2} (A_{11} + A_{22} + A_{33})\Big] -\\
&- z^{-1} (A_{11} x_2^2 x_3^2 + A_{22} x_3^2 x_1^2 + A_{33} x_1^2 x_2^2).
\end{aligned} \tag{27}$$

Продифференцировав F^E по N_1, из (27) получаем уравнения для избыточного химического потенциала μ_i^E или для коэффициента активности f_i:

$$\begin{aligned}
\frac{\mu_1^E}{RT} &= \ln f_1 = (\alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_1) x_2 x_3 + \alpha_3 x_2^2 + \alpha_2 x_3^2 +\\
&+ z^{-1} \Big[A_{23} + A_{31} + A_{12} - \frac{1}{2} (A_{11} + A_{22} + A_{33})\Big] (1 - 2x_1) x_2 x_3 -\\
&- z^{-1} (2A_{12} + 2A_{13} - A_{11}) x_2^2 x_3^2] - 2z^{-1} [A_{33} x_2^2 + A_{22} x_3^2 + 2 (A_{32} - A_{31}) x_2 +\\
&+ 2 (A_{23} - A_{21}) x_3 - A_{23} x_1] - z^{-1} [A_{33} x_2^3 (2x_2 - x_1) + A_{22} x_3^3 (2x_3 - x_1)] -\\
&- 2z^{-1} (A_{13} x_2^2 + A_{12} x_3^2) x_2 x_3.
\end{aligned} \tag{28}$$

Подобные же уравнения для компонентов 2 и 3 можно легко найти циклическим перемещением индексов.

Пусть в (25) $x_3 = 0$, тогда

$$\frac{F^E}{NkT} = \alpha_3 x_1 x_2 - z^{-1} \alpha_3^2 x_1^2 x_2^2; \tag{29}$$

если же $\alpha_1 = 0$ и $\alpha_2 = \alpha_3$, то

$$\frac{F^E}{NkT} = \alpha_3 x_1 (x_2 + x_3) - z^{-1} \alpha_3^2 \, x_1^2 (x_2 + x_3)^2. \tag{30}$$

Уравнение (29) соответствует уравнению Кирквуда [1] для двухкомпонентного раствора, а уравнение (30) приводит к (29), если мы $x_2 + x_3$ заменим x_2.

Как известно, первый член в (29) относится к нулевому приближению, которое соответствует допущению о хаотическом распределении молекул в бинарном растворе. Второй член в (29) означает эффект упорядочения молекул.

В нашем случае первые три члена в (25) или (27) относятся к нулевому приближению, а остальные означают эффект упорядочения молекул. Следует отметить, что четвертый член в (25) имеет множитель $x_1\ x_2\ x_3$, и соответствующий этому эффект упорядочения не имеет места в случае бинарной системы, как видно из (29). Назовем эту часть эффекта «тройным». Последний член в (25) соответствует второму члену в (29), и соответствующий этому эффект упорядочения был известен в случае бинарной системы.

Найдем теперь уравнения других избыточных функций при помощи термодинамических формул. При этом необходимо продифференцировать F^E по T, причем следует иметь в виду, что энергия взаимообмена w_{ij} зависит от температуры. Следуя Гуггенгейму [3], определим величину u_{ij} соотношением

$$u_{ij} = w_{ij} - T\,\frac{dw_{ij}}{dT}\,. \tag{31}$$

Определим также величину β_k, подобно (3),

$$\beta_k = \frac{u_{ij}}{kT}\,. \tag{32}$$

Выполняя вычисление, получаем уравнение для избыточной внутренней энергии E^E:

$$\begin{aligned}\frac{E^E}{NkT} &= \beta_1 x_2 x_3 + \beta_2 x_3 x_1 + \beta_3 x_1 x_2 + \\ &+ 2z^{-1} x_1 x_2 x_3 \Big[B_{23}(1 - x_1) + B_{31}(1 - 2x_2) + B_{12}(1 - 2x_3) - \\ &- \frac{1}{2}(B_{11} + B_{22} + B_{33})\Big] - 2z^{-1}(B_{11}x_2^2x_3^2 + B_{22}x_3^2x_1^2 + B_{33}x_1^2x_2^2),\end{aligned} \tag{33}$$

где

$$B_{ij} = \frac{1}{2}(\alpha_i\beta_j + \alpha_j\beta_i). \tag{34}$$

Если энергия взаимообмена w_{ij} не зависит от температуры, то $\beta_k = \alpha_k$, следовательно, $B_{ij} = A_{ij}$. Далее получается уравнение для избыточной энтропии S^E:

$$\begin{aligned}\frac{S^E}{Nk} &= \gamma_1 x_2 x_3 + \gamma_2 x_3 x_1 + \gamma_3 x_1 x_2 + \\ &+ z^{-1} x_1 x_2 x_3 \Big[C_{23}(1 - 2x_1) + C_{31}(1 - 2x_2) + C_{12}(1 - 2x_3) - \\ &- \frac{1}{2}(C_{11} + C_{22} + C_{33})\Big] - z^{-1}(C_{11}x_2^2x_3^2 + C_{22}x_3^2x_1^2 + C_{33}x_1^2x_2^2),\end{aligned}$$

где

$$\gamma_i = \beta_i - \alpha_i, \tag{36}$$

$$C_{ij} = 2B_{ij} - A_{ij} = \alpha_i\beta_j + \alpha_j\beta_i - \alpha_i\alpha_j. \tag{37}$$

Если найти величины α_i и β_i из опытных данных бинарных систем, то при помощи вышеприведенных уравнений можно вычислить термодинамические величины трехкомпонентных систем.

В ряде работы [3, 4] показано, что эффект упорядочения, как правило, мал, и нулевое приближение, не учитывающее этого эффекта, оказывается практически достаточным. Теория регулярных растворов была применена В. А. Кожеуровым [4] к расплавам, причем оказалось, что можно подобрать такие значения энергии смещения, при которых формулы нулевого приближения достаточно точно отражают результаты более точной теории, учитывающей эффект упорядочения.

Возьмем в качестве регулярного раствора систему бензол (1) — циклогексан (2) — четыреххлористый углерод (3) и вычислим ее избыточную свободную энергию. Гуггенгеймом [3] было показано, что при сравнении теории с опытными данными бинарные растворы бензол — четыреххлористый углерод и циклогексан-четыреххлористый углерод ведут себя как строго регулярный раствор. Нам кажется, что и раствор бензол — циклогексан близок к регулярному раствору. Из опытных данных Скэтчарда, Вуда и Мохела [5] берем значения параметров, приведенные в табл. 1. Вычисленные значения F^E и вклад эффекта упорядочения в них приведены в табл. 2, причем мы предполагаем, что $z = 4$.

Таблица 1

Значения параметров при 25° С

Система	F^E, *кал/моль*	w_{ij}, *кал/моль*	α_k
C_6H_{12} — CCl_4	16,7	66,8	0,1127
CCl_4 — C_6H_6	19,5	78,0	0,1316
C_6H_6 — C_6H_{12}	74,4	297,6	0,5023

Таблица 2

Избыточная свободная энергия и вклад эффекта упорядочения в них при 25°С

x_1	x_2	x_3	F^E, *кал/моль*		Эффект упорядочения	
			нулев. прибл.	ур-ние (25)	тройн. эффект	остальное
0,6	0,2	0,2	41,8	40,8	—0,4	—0,6
0,2	0,6	0,2	46,9	45,9	—0,4	—0,6
0,2	0,2	0,6	29,3	27,8	—0,3	—1,2
1/3	1/3	1/3	49,1	48,1	—0,5	—0,5

К сожалению, пока опытных данных по этой системе нет. Вклад эффекта упорядочения, как видно из табл. 2, незначителен. При данной температуре эффект упорядочения вносит поправку в F^E 2—5%. Эта доля растет при понижении температуры. При рассмотрении явления расслаивания или поведения раствора около критической температуры, по-видимому, следует учитывать эффект упорядочения.

Автор выражает глубокую благодарность проф. М. И. Шахпаронову за критические замечания.

Выводы

1. Следуя методу Кирквуда, вычислены избыточные термодинамические функции трехкомпонентного регулярного раствора при учете эффекта упорядочения. Показано, что вклад эффекта упорядочения в термо-

динамическую функцию, как можно ожидать, содержит тройной эффект, выраженный через множитель произведения мольных долей всех компонентов.

2. Вклад эффекта упорядочения в термодинамические функции является незначительным как в бинарных растворах, так и в трехкомпонентных растворах.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 29. III. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Kirkwood, J. Phys. Chem., 43, 97, 1939.
2. М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, ГИТТЛ, 1956, стр. 302.
3. E. A. Guggenheim, Mixture, Oxford, 1952, гл. IV.
4. В. А. Кожеуров, Ж. физ. химии, 30, 295, 1956.
5. G. Scatchard, S. Wood and I.Mochel, J. Amer. Chem. Soc., 62, 712, 1940.

ON THE ORDERING EFFECT IN REGULAR TERNARY SOLUTIONS

***Kim En Ho** (Pyongyang)*

Summary

Following the method of Kirkwood the excess thermodynamic functions of regular ternary solutions have been calculated, account being made of the effect of ordering. It has been shown that as expected the contribution of the ordering effect in the thermodynamic function contains a ternary effect, depending on the product of the molar fractions of all components.

The contribution of the ordering effect in the thermodynamic function is insignificant for the case of ternary as well as binary solutions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 9

ОБ АДСОРБЦИИ СЛОЕМ СОРБЕНТА ТОЛЩИНОЮ В ОДНО ЗЕРНО

Д. П. Тимофеев

Измеряемая на опыте скорость адсорбции пара из потока воздуха тонким слоем зернистого сорбента, толщиною в одно зерно, зависит от ряда факторов, одни из которых связаны с внешними причинами (скорость внешней диффузии, подвод вещества к слою и т. п.), другие — с внутренними (скорость внутренней диффузии, сорбционная емкость сорбента и т. д.). В зависимости от условий работы слоя сорбента роль этих факторов различна. При очень больших скоростях потока преобладающую роль играет внутренняя диффузия, при очень малых скоростях потока и мелком зернении сорбента приращение величины адсорбции определяется подводом вещества к слою, так как в слое успевает произойти перераспределение вещества между адсорбционной фазой и газовой фазой в потоке. При некоторых средних условиях роль ряда факторов становится соизмеримой.

В данной статье сделана попытка вычисления скорости адсорбции для случая, когда приращение величины адсорбции определяется внутренней диффузией и скоростью подвода вещества к слою сорбента.

Теоретическая часть

Пусть в слой сорбента (толщиною в одно зерно) поступает паровоздушная смесь в количестве ω *л/мин* с концентрацией c_0. При прохождении смеси через слой некоторое количество пара адсорбируется, и из слоя уходит воздух со средней концентрацией в потоке, равной c. Приращение величины адсорбции за время dt выразится разностью между количеством вещества, поступившим в слой и ушедшим из слоя, т. е.

$$da = \frac{\omega}{q}(c_0 - c)\,dt, \tag{1}$$

где a — величина адсорбции, отнесенная к единице веса сорбента; q — вес сорбента.

С другой стороны, количество пара, поступившее в глубь зерен за счет диффузии, принимая приближенно линейное падение концентрации внутри зерна, может быть выражено уравнением

$$dm = \frac{DA(x)\,c'}{xq}\,dt, \tag{2}$$

где D — коэффициент внутренней диффузии; $A(x)$ — поверхность, через которую происходит диффузия в несработанную часть зерен, зависящая от пористости формы зерен и от расстояния x от внешней поверхности; c' — концентрация на внешней поверхности зерна.

Закон сохранения массы вещества требует, чтобы

$$da = dm \tag{3}$$

и, следовательно,

$$\omega(c_0 - c) = \frac{DA(x)\,c'}{x}. \tag{4}$$

Величины локальных концентраций на поверхности зерен сорбента зависят от формы зерен и от структуры потока. В простейшем случае, когда зерна одного размера имеют правильную геометрическую форму и равномерно уложены в слое, возможно ввести некоторые упрощающие допущения. Допустим, что все зерна отрабатываются одинаково и что концентрация на поверхности c' при не очень больших скоростях потока и малом размере зерен сорбента близка к концентрации в потоке за слоем, т. е. примем, что $c \approx c'$. Тогда, преобразуя (4), получаем уравнение, выражающее характер изменения концентрации пара у поверхности зерен по мере их отработки

$$\frac{c}{c_0} = \frac{x}{x + \frac{DA(x)}{\omega}}. \tag{5}$$

При адсорбции паров хорошо адсорбирующихся веществ имеет место послойная отработка зерен сорбента и для зерен правильной геометрической формы функция $A(x)$ может быть представлена в явном виде. Если положить, что зерна сорбента имеют форму шара радиуса R, то

$$A(x) = 4\pi (R - x)^2 \varepsilon, \tag{6}$$

где ε—пористость сорбента. Для дробленых сорбентов $A(x) = 4\pi(R - x)^2 \varepsilon k$, где $k > 1$.

В первом приближении примем $\varepsilon k \approx 1$, тогда можно написать для слоя n зерен

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\alpha}{\alpha + P(1-\alpha)^2}, \tag{7}$$

где

$$\alpha = \frac{x}{R} \quad \text{и} \quad P = \frac{4\pi n D R}{\omega}, \tag{8}$$

n — число зерен сорбента в слое.

Если сечение слоя равно S, а для свободных промежутков $\varkappa$, то

$$(1 - \varkappa) S = n\pi R^2 \tag{9}$$

и

$$P = \frac{4(1-\varkappa) SD}{R\omega} \tag{10}$$

или

$$P = \frac{4D(1-\varkappa)}{Rv}, \tag{11}$$

где v—удельная скорость паровоздушной смеси.

Для гексагональной упаковки, вполне вероятной при укладке в слое толщиною в одно зерно, $1-\varkappa = \pi/2\sqrt{3}$ и, следовательно,

$$P = \frac{2\pi D}{\sqrt{3} Rv}. \tag{12}$$

На рис. 1 приведены кривые нарастания концентрации у поверхности зерна, вычисленные по уравнению (7). При малых значениях P концентрация быстро нарастает в начале процесса и затем медленно приближается к c_0; при больших P наблюдается обратная картина. В соответствии с (12) быстрое нарастание концентрации в поверхностных слоях в начальной стадии процесса обусловлено малым коэффициентом внутренней диффузии, большой скоростью потока и большим размером зерен, т. е. вещество отводится внутрь зерен с малой скоростью, а подводится в большом количестве. В противном случае, когда скорость подвода вещества мала, а отвод вещества внутрь зерна происходит быстро, концентрация у поверхности зерен в начале процесса нарастает медленно.

При отработке зерна на глубину x от поверхности (рис. 2) величина адсорбции составляет

$$a = \alpha \frac{4}{3}\pi [R^3 - (R - x)^3], \tag{13}$$

где α — сорбционная емкость единицы объема сорбента. При $x = R$ величина адсорбции достигает предельного значения

$$a_\infty = \alpha \frac{4}{3}\pi R^3, \tag{14}$$

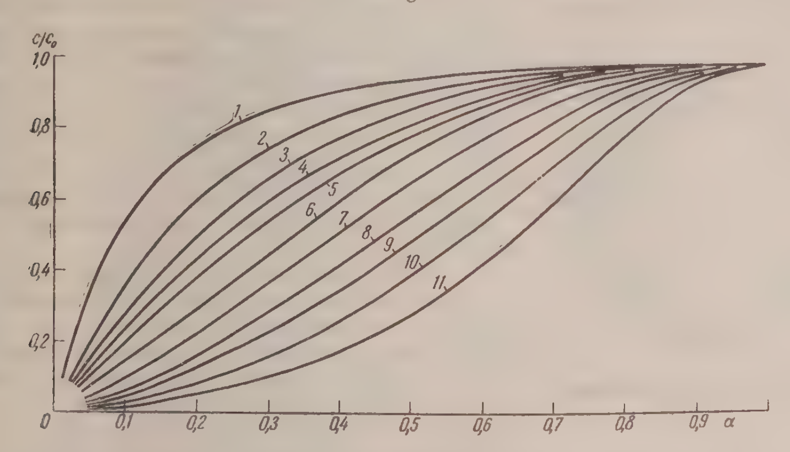


Рис. 1. Характер нарастания концентрации пара у поверхности зерен при разных P: 1 — $P = 0{,}1$; 2 — $P = 0{,}2$; 3 — $P = 0{,}3$; 4 — $P = 0{,}4$; 5 — $P = 0{,}5$; 6 — $P = 0{,}7$; 7 — $P = 1{,}0$; 8 — $P = 1{,}5$; 9 — $P = 2{,}0$; 10 — $P = 3{,}0$; 11 — $P = 5{,}0$

и, следовательно, относительная величина адсорбции равна

$$\gamma = \frac{a}{a_\infty} = \frac{3R^2x - 3Rx^2 + x^3}{R^3} \tag{15}$$

или, имея в виду (8),

$$\gamma = 3\alpha - 3\alpha^2 + \alpha^3. \tag{16}$$

Совместное решение (1), (7) и (16) дает уравнение кинетической кривой в форме

$$t = \frac{a_\infty q}{\omega c_0}\left\{\gamma + \frac{3}{P}\left[\sqrt[3]{1-\gamma}\left(\frac{1}{2}\sqrt[3]{1-\gamma} - 1\right) + \frac{1}{2}\right]\right\} \tag{17}$$

или

$$t = \frac{a_\infty \Delta d}{v c_0}\left\{\gamma + \frac{3\sqrt{3}}{4\pi}\frac{dv}{D}\left[\sqrt[3]{1-\gamma}\left(\frac{1}{2}\sqrt[3]{1-\gamma} - 1\right) + \frac{1}{2}\right]\right\}, \tag{18}$$

где Δ — гравиметрический удельный вес сорбента, d — диаметр зерен.

Уравнение (18) выражает зависимость скорости адсорбции от основных факторов и в том числе от скорости потока. При больших скоростях потока второе слагаемое в фигурных скобках существенно больше первого и в этом случае приближенно

$$t = \frac{3\sqrt{3}}{4\pi}\frac{a_\infty \Delta d^2}{c_0 D}\left[\sqrt[3]{1-\gamma}\left(\frac{1}{2}\sqrt[3]{1-\gamma} - 1\right) + \frac{1}{2}\right], \tag{19}$$

т. е. скорость адсорбции не зависит от скорости потока. При малых скоростях потока, напротив, первое слагаемое больше, чем второе, в особенности, для $\gamma < 0{,}5$. В этом случае

$$t = \frac{a_\infty \Delta d}{v c_0} \gamma, \tag{20}$$

т. е. скорость адсорбции прямо пропорциональна скорости потока.

Заметим, что рассмотренная зависимость скорости адсорбции от скорости потока находится в связи с размером зерен и коэффициентом внутренней диффузии, так как соотношение первого и второго слагаемых в фигурных скобках зависит от величины безразмерного комплекса vd/D. При малых vd/D процесс определяется подводом вещества, при больших vd/D — внутренней диффузией. Таким образом, комплекс vd/D может рассматриваться как некоторый определяющий критерий массопередачи в слое зернистого сорбента.

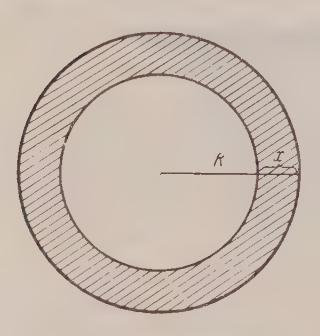


Рис. 2. Схема отработки зерна

В уравнении (18) неизвестной является лишь одна константа — коэффициент внутренней диффузии D, величина которого зависит от структуры активного угля; a_∞ — может быть найдена из изотермы адсорбции, как равновесная величина адсорбции для концентрации c_0. Одним из возможных способов определения D является следующий. Для данных условий опыта вычерчивается семейство кинетических кривых согласно уравнению (18) для различных D и затем путем совмещения опытной кинетической кривой с одной из вычисленных находится величина D. Найденное значение коэффициента внутренней диффузии может быть применено для вычисления кинетических кривых для других условий опыта. Характер изменения скорости адсорбции в зависимости от величины коэффициента внутренней диффузии показан на рис. 3, где приведены кинетические кривые, вычисленные по уравнению (18) для различных D и постоянных значений других параметров. С уменьшением коэффициента внутренней диффузии кинетические кривые приближаются по форме к параболе.

Для более узкого интервала изменений параметров d и v уравнение кинетической кривой может быть получено в весьма простой форме. Обратимся к рис. 1. В интервале значений $P = 0{,}5$—$1{,}5$ концентрация у поверхности нарастает почти пропорционально α до $\alpha = 0{,}5$—$0{,}6$, что отвечает отработке зерна на 85—95%. Следовательно, в этой области градиент концентрации остается приближенно постоянным практически в течение всего времени опыта, т. е.

$$\frac{c}{x} \approx \text{const}. \tag{21}$$

Если к моменту времени t фронт адсорбции продвинулся на расстояние x от поверхности зерна, а за последующий отрезок времени dt дополнительно на dx, то приращение величины адсорбции при этом составит

$$da = 4\pi a (R - x)^2 \, dx. \tag{22}$$

Сопоставляя (2) и (22), находим, что

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{qa} \frac{c}{x}. \tag{23}$$

Так как в силу (21) c/x есть величина приближенно постоянная, то, следовательно,

$$\frac{dx}{dt} \approx \text{const}, \tag{24}$$

т. е. скорость перемещения фронта адсорбции в глубь шарообразных зерен при условиях, определяемых соотношением $P = 0{,}5 - 1{,}5$, приближенно постоянна.

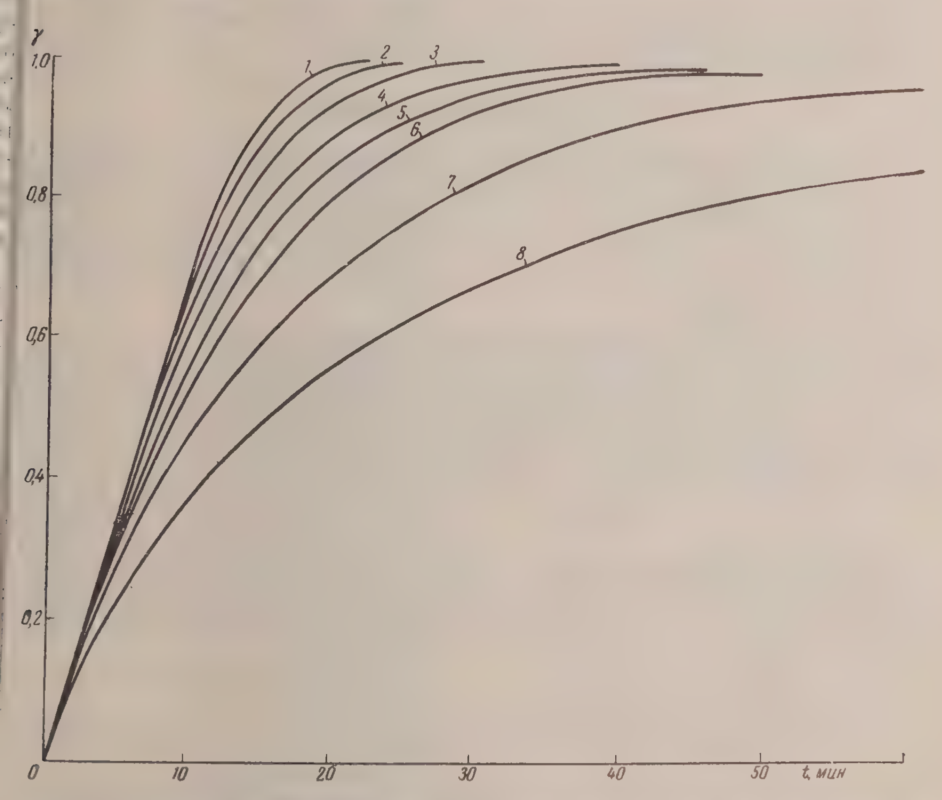


Рис. 3. Изменение формы кинетической кривой в зависимости от величины коэффициента внутренней диффузии: *1* — $D = 0{,}1$; *2* — $D = 0{,}08$; *3* — $D = 0{,}06$; *4* — $D = 0{,}04$; *5* — $D = 0{,}03$; *6* — $D = 0{,}02$; *7* — $D = 0{,}01$; *8* — D — 0,005 *см²/сек*

Отсюда следует, что

$$x = kt \quad \text{и} \quad R = kt_{\infty} \tag{25}$$

и, следовательно,

$$\alpha = \frac{x}{R} = \frac{t}{t_{\infty}}. \tag{26}$$

Заменяя в уравнении (16) α на t/t_{∞}, получаем уравнение кинетической кривой в форме

$$\gamma = 3\frac{t}{t_{\infty}} - 3\left(\frac{t}{t_{\infty}}\right)^2 + \left(\frac{t}{t_{\infty}}\right)^3. \tag{27}$$

Время достижения предельной величины адсорбции ($\gamma = 1$) согласно (18) выражается

$$t_{\infty} = \frac{a_{\infty}\Delta d}{vc_0}\left(1 + \frac{3\sqrt{3}\,dv}{8\pi D}\right). \tag{28}$$

Все величины, кроме D, входящие в уравнение, непосредственно измеряются в кинетическом опыте. Уравнение (28) позволяет по данным кинетического опыта определить величину D, для чего преобразовывается к виду

$$D = \frac{3\sqrt{3}}{8\pi} \frac{d}{\frac{t_\infty c_0}{a_\infty \Delta d} - \frac{1}{v}}. \tag{29}$$

Уравнение (29) справедливо лишь при значениях $P = 0{,}5 - 1{,}5$, т. е. для переходной области, в которой $5 < dv/D < 15$.

Экспериментальная часть

Для проверки полученных формул были проведены опыты на двух образцах активных углей лабораторного приготовления. Угли были получены парогазовым методом из каменного угля (разных сортов) и древесной смолы. Обгар при активировании угля I составлял 55%, угля II — 70%. Угли, полученные первоначально в виде гранул диаметром 1,6—1,8 *мм*, измельчались далее в ступке и для опытов были отсеяны фракции с размереми зерен 1—1,25 и 1,5 — 2,0 *мм*. Краткая характеристика пористости активных углей дана в табл. 1, где $V_{\text{ми}}$, $V_{\text{п}}$ и $V_{\text{ма}}$ соответственно выражают объемы микро- переходных и макропор.

В качестве парообразных веществ были взяты бензол и хлорпикрин.

Измерение скорости адсорбции проводилось методом сорбционных весов в динамических условиях. Площадь сечения чашечки с сетчатым дном для сорбента составляла 2 *см*². Уголь помещался в чашечку, тщательно разравнивался так, чтобы образовался слой толщиной в одно зерно, и взвешивался на аналитических весах с точностью до 0,2 *мг*. Равномерности укладки зерен уделялось большое внимание с целью уменьшения неоднородности воздушного потока, что ведет к неодинаковой отработке угля по сечению слоя. Навеска угля в опытах колебалась от 80 до 150 *мг* в зависимости от зернения угля. В сорбционной трубке уголь продувался чистым воздухом до постоянного веса, после чего подавалась паровоздушная смесь. Отсчеты удлинения спирали производились с помощью катетометра с ценой деления отсчетного барабана 0,01 *мм*. Чувствительность спирали составляла 0,08 *мг* на одно деление.

Таблица 1

Гравиметрические удельные веса и объемы пор исследованных углей

Угли	Δ, *г/см*³	$V_{\text{ми}}$, *см*³/*г*	$V_{\text{п}}$, *см*³/*г*	$V_{\text{ма}}$ *см*³/*г*
I	0,52	0,38	0,05	0,31
II	0,43	0,37	0,14	0,42

Удельная скорость воздуха изменялась от 0,1 до 1,0 *л/мин см*².

При скорости потока 0,1 и 0,3 *л/мин см*² учитывалось время, в течение которого происходило вытеснение воздуха из объема сорбционной трубки и фронт газа достигал слоя угля. Это время было найдено следующим путем. В сорбционную трубку периодически подавалась на 5—10 сек. паровоздушная смесь и после каждого пропускания смеси производилось наблюдение за нулевой точкой отсчета. По смещению нулевой точки после очередного пропускания смеси находилось время «свободного хода». Оно не входило в текущее время работы слоя сорбента. В опытах с малыми скоростями оказалось более удобным и надежным в отношении точности измерений готовить смесь с требуемой концентрацией в большом количестве и отбирать для опытов столько, сколько требовалось для обеспечения заданной скорости потока. Концентрация паров хлорпикрина в поступающем воздухе составляла 7,6 *мг/л*, паров бензола — 10 и 20 *мг/л*.

Опыты проводились при 20 ± 0,5°C.

Результаты опытов представлены в виде графиков на рис. 4 и 5.

Обсуждение результатов опытов

На рис. 6 экспериментальные данные представлены в виде точек в координатах $\gamma - \alpha$. Линией показана теоретическая кривая, вычисленная по уравнению (16). Несмотря на существенное различие кинетических кривых, изображенных на рис. 4 и 5, обязанное различным условиям опыта, все экспериментальные точки достаточно близко примыкают к теоретической кривой. В области величин адсорбции $\gamma = 0{,}8$—$0{,}95$ опытные

точки имеют тенденцию к превышению вычисленной кривой, хотя наибольшее наблюдаемое отклонение и составляет не более 10%. Это отклонение в области больших величин адсорбции отчасти объясняется следующим обстоятельством. Когда величина адсорбции в кинетическом опыте

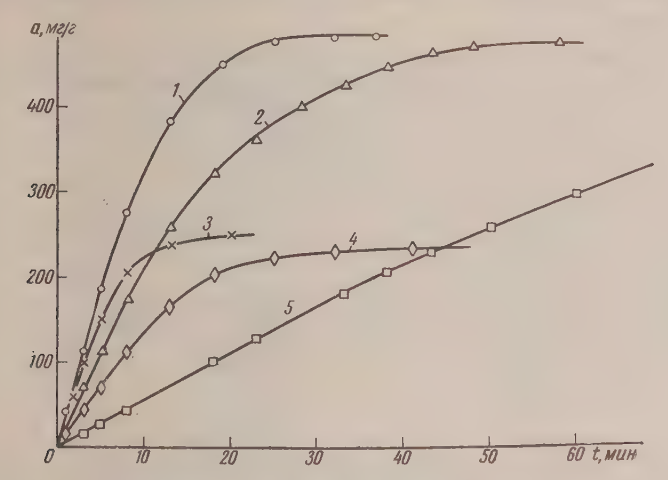


Рис. 4. Адсорбция паров хлорпикрина и бензола на угле I. *1* — хлорпикрин, *cv*=7,6, *мг/л*, *v* = 1,0 *л/мин см²*, *d* = 1,0—1,25 *мм*; *2* — хлорпикрин, *c* = 7,6 *мг/л*, *v* = 0,3 *л/мин см²*, *d* = 1,0—1,25 *мм*; *3* — бензол, *c* = 20 *мг/л*, *v* = 0,1 *л/мин см²*, *d* = 1,0—1,25 *мм*; *4* — бензол, *c* = 10 *мг/л*, *v* = 0,3 *л/мин см²* *d* = 1,5—2,0 *мм*; *5* — хлорпикрин, *c* = 7,6 *мг/л*, *v* = 0,1 *л/мин см²*, *d* = 1,5—2,0 *мм*

приближается к предельной, то малые приращения адсорбции достигаются относительно бо́льшие промежутки времени, что затрудняет определение действительного времени окончания опыта. Для большей опреде-

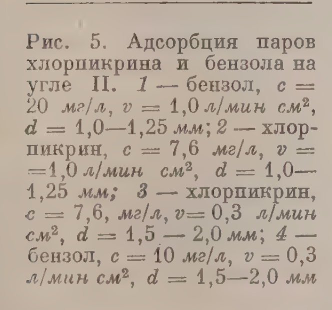
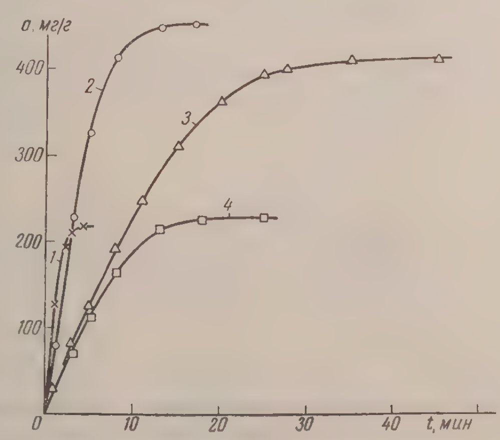


Рис. 5. Адсорбция паров хлорпикрина и бензола на угле II. *1* — бензол, *c* = 20 *мг/л*, *v* = 1,0 *л/мин см²*, *d* = 1,0—1,25 *мм*; *2* — хлорпикрин, *c* = 7,6 *мг/л*, *v* = =1,0 *л/мин см²*, *d* = 1,0—1,25 *мм*; *3* — хлорпикрин, *c* = 7,6, *мг/л*, *v*= 0,3 *л/мин см²*, *d* = 1,5 — 2,0 *мм*; *4* — бензол, *c* = 10 *мг/л*, *v* = 0,3 *л/мин см²*, *d* = 1,5—2,0 *мм*



ленности величина t_∞ в ряде случаев уточнялась по теоретической кривой. Например, если к моменту времени t величина адсорбции составляла γ, то по теоретической кривой для данной γ находилось соответствующее значение α и отсюда $t_\infty = t/\alpha$. Такой способ определения t_∞ является, естественно, несколько произвольным и при соответствующем подборе величины t_∞ отклонение опытных точек от теоретической кривой может быть

сдвинуто в область малых относительных величин адсорбции. Однако в целом отклонение экспериментальных точек от теоретической кривой не является большим, учитывая, что при выводе уравнения (16) был сделан ряд допущений.

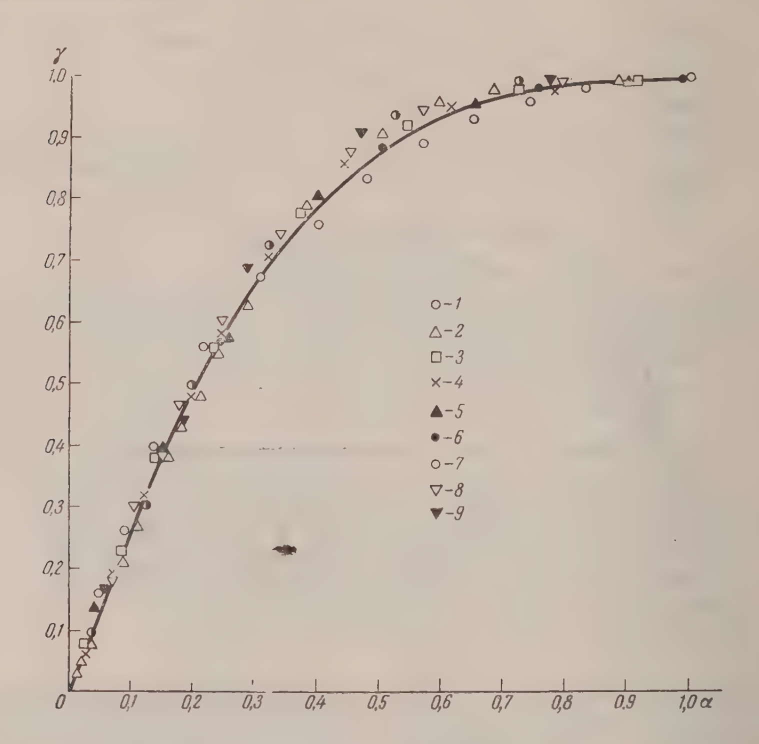


Рис. 6. Экспериментальные данные в координатах $\gamma - \alpha$; линией показана теоретическая кривая согласно уравнению (16). *1* — уголь I, $d = 1{,}0$—$1{,}25$ *мм*; хлорпикрин, $c = 7{,}6$ *мг/л*, $v = 0{,}3$ *л/мин см*^{2}; $a_\infty = 477$ *мг/г*, $t_\infty = 58$ *мин.*; *2* — уголь I, $d = 1{,}5$—$2{,}0$ *мм*, хлорпикрин, $c = 7{,}6$ *мг/л*, $v = 0{,}1$ *л/мин см*^{2}, $a_\infty = 475$ *мг/г*, $t_\infty = 210$ мин.; *3* — уголь I, $d = 1{,}0$—$1{,}25$ *мм*, хлорпикрин, $c = 7{,}6$ *мг/л*, $v = 1{,}0$ *л/мин см*^{2}, $a_\infty = 486$ *мг/г*, $t_\infty = 40$ мин.; *4* — уголь I, $d = 1{,}5$—$2{,}0$ *мм*, бензол, $c = 10$ *мг/л*, $v = 0{,}3$ *л/мин см*^{2}, $a_\infty = 234$ *мг/г*, $t_\infty = 41$ мин.; *5* — уголь I, $d = 1{,}0$—$1{,}25$ *мм*, бензол, $c = 20$ *мг/л*, $v = 0{,}1$ *л/мин см*^{2}, $a_\infty = 249$ *мг/г*, $t_\infty = 20$ мин.; *6* — уголь II, $d = 1{,}0$—$1{,}25$ *мм*, бензол, c — 20 *мг/л*, $v = 1{,}0$ *л/мин см*^{2}, $a_\infty = 216$ *мг/г*, t_∞ — 4 мин.; *7* — уголь II, $d = 1{,}5$—$2{,}0$ *мм*, бензол, $c = 10$ *мг/л*, $v = 0{,}3$ *л/мин см*^{2}, $a_\infty = 230$ *мг/г*, $t_\infty = 25$ мин.; *8* — уголь II, $d = 1{,}5$—$2{,}0$ *мм*; хлорпикрин, $c = 7{,}6$ *мг/л*, $v = 0{,}3$ *л/мин см*^{2}, $a_\infty = 417$ *мг/г*, $t_\infty = 45$ мин.; *9* — уголь II, $d = 1{,}0$—$1{,}25$ *мм*, хлорпикрин, $c = 7{,}6$ *мг/л*, $v = 1{,}0$ *л/мин см*^{2}, $a_\infty = 453$ *мг/г*, $t_\infty = 17$ мин.

По экспериментальным данным, для которых значения критерия dv/D предположительно лежали в переходной области, были вычислены коэффициенты внутренней диффузии по уравнению (27). Результаты вычислений приведены в табл. 2.

Коэффициенты внутренней диффузии, вычисленные из опытных данных, полученных при различных условиях, остаются в первом приближении постоянными для каждого угля и имеют вполне разумную величину. Коэффициент внутренней диффузии в угле II, более крупно пористом, примерно в три раза больше, чем в угле I. Более высокая скорость

адсорбции на угле II (ср. рис. 4 и 5) указывает на существенную роль развитой системы крупных пор для скорости переноса вещества внутри зерна.

Таблица 2

Коэффициенты внутренней диффузии в углях I и II, вычисленные по уравнению (27)

Угли	Вещество	c_0, *мг/л*	v, *л/мин см²*	d, *мм*	D, *см²/сек*
I	Хлорпикрин	7,6	0,3	1,0—1,25	0,03
I	Хлорпикрин	7,6	0,1	1,5—2,0	0,02
I	Бензол	10	0,3	1,5—2,0	0,02
I	Бензол	20	0,1	1,0—1,25	0,02
II	Хлорпикрин	7,6	0,3	1,5—2,0	0,08
II	Хлорпикрин	7,6	1,0	1,0—1,25	0,08
II	Бензол	20	1,0	1,0—1,25	0,06
II	Бензол	10	0,3	1,5—2,0	0,06

Приведенные выше уравнения получены при допущении, что зерна сорбента представляют собою изотропную диффузионную среду. К таким сорбентам могут быть отнесены, например, активные угли, полученные парогазовой или сернистокалиевой активацией из спрессованных высоко диспергированных исходных материалов. К такой категории, по-видимому, не могут быть отнесены древесные активные угли, в которых в значительной мере сохраняется первичная структура растительного материала. Вдоль волокон образуются широкие макропоры в виде каналов, простирающихся почти на всю толщу зерна, и коэффициенты внутренней диффузии в зерне неодинаковы в различных направлениях. Вследствие этого механизм отработки зерна может отличаться от принятого в работе.

В изложенной схеме предполагалось, что внешняя диффузия протекает быстро и не определяет скорости процесса. Для рассмотренных выше условий это предположение является допустимым. Те случаи, когда внешняя диффузия несомненно должна приниматься во внимание, мы предполагаем рассмотреть в одной из последующих работ.

В заключение автор пользуется случаем выразить свою благодарность академику М. М. Дубинину за внимание к работе и ценные замечания.

Выводы

1. Рассмотрен случай, когда приращение величины адсорбции в слое сорбента толщиною в одно зерно при поглощении вещества из потока воздуха определяется внутренней диффузией и скоростью подвода вещества к слою сорбента.

2. Выведено уравнение кинетической кривой и показано, что роль внутренней диффузии и подвода вещества зависит от величины безразмерного комплекса dv/D. При $dv/D>20$ главную роль играет внутренняя диффузия, при $dv/D<5$ в начальной стадии процесса скорость адсорбции определяется подводом вещества к слою сорбента.

3. В области $5<dv/D<15$ фронт адсорбции внутри шарообразных зерен почти до полной их отработки перемещается приблизительно с постоянной скоростью. Кинетическая кривая для этого случая в удовлетворительном приближении описывается уравнением $\gamma = 3\alpha - 3\alpha^2 + \alpha^3$, где γ — относительная величина адсорбции, α — относительное время.

Поступила
30.III.1957

ON THE ADSORPTION BU A LAYER OF SORBENT OF THE THICKNESS OF A SINGLE GRAIN

D. P. Timofeev (Moscow)

Summary

An equation has been derived for the rate of adsorption by a layer of spherical grains under the assumption that for low flow velocities and small particle dimensions of the sorbent the rate of adsorption is determined by the rate of internal diffusion and of the supply of substance to the layer. According to the equation the ratio between the internal diffusion and the supply of the substance is determined by the value of a dimensionless complex.

A second equation of a very simple form has been obtained for a narrower range of change in parameter values. The equations obtained allow one to estimate the coefficient of internal diffusion from data on kinetic measurements.

The equations were tested on data obtained from measurement of the rate of adsorption of benzene and chloropicrin vapors on two activated carbon specimens under various conditions. The calculations made with the aid of the equations are in good agreement with experiment.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXII 1958 № 9

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ОКИСЛЕННОЙ СТАЛИ

IV. ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА

А. С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова

При значительной катодной поляризации на окисленной поверхности стали в контакте с водным раствором щелочи может идти, как обычно в случае водных растворов, процесс [1]

$$H_2O + e \rightarrow H + OH^-.$$

Вследствие своей быстроты именно этот процесс и будет определять в основном потенциал электрода в этих условиях. Сопутствующие ему процессы восстановления кислорода [2, 3] и окислов железа [4] относительно медленны.

Для теории и практики катодного травления железных сплавов в водных растворах щелочи выделение водорода чрезвычайно важно [5—8]. Поэтому изучение кинетики этого процесса на различных видах окисленной стали при разной степени аэрации электродов имеет практическое значение. Имеющиеся в литературе [9—13] числовые характеристики этого процесса недостаточны.

Экспериментальная часть

Методика работы описана ранее [2, 3].

Преобладающее влияние электровосстановления воды на потенциал стали в 1,5 N KOH при поляризации ее до достаточно низкого потенциала показывают четкие водородные задержки и участки поляризационных кривых разных типов. На кривых заряжения при постоянной плотности поляризующего тока этому соответствует участок *д* (рис. 1 этой статьи;

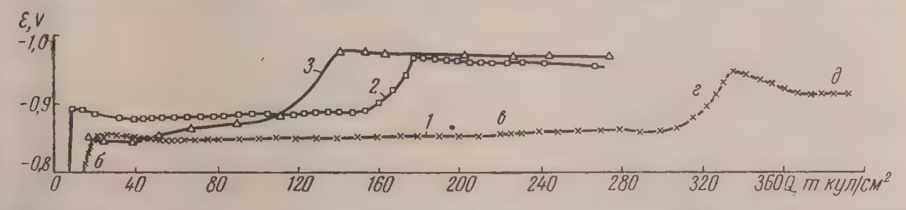


Рис. 1. Кривые заряжения стали, покрытой низкотемпературной окалиной (водородная область), 25°. Электролит —1,5 N KOH, насыщенный воздухом, неперемешиваемый: $1 - I_D = 17$; $2 - I_D = 100$; $3 - I_D = 500$ $\mu A/см^2$ кажущейся поверхности

рис. 1,4 [2]; рис. 1—4 [4]; см. также [11—14]). В начале этого участка у перегиба *г* — *д* часто наблюдается пик (20—30 mV) (рис. 1; рис. 1, 3—5 [12]) — добавочное перенапряжение образования новой фазы, объясняемое временным пересыщением водородом приэлектродного слоя электролита ([15], стр. 611; [16], стр. 422). Затем потенциал электрода

постепенно облагораживается. Причиной этого является, по-видимому, снижение реальной I_D вследствие роста истинной поверхности электрода, вызываемого продолжающимся восстановлением окислов железа. Различия в окисных слоях обуславливают различия в положении и в форме водородной задержки кривых.

Доминирующую роль процесса выделения водорода подтверждает также ход поляризационных кривых $\varepsilon - \lg I_D$ (участок N' рис. 2 [14]; рис. 2, 5, 6, 9 [2]; [13]). На рис. 2—4 представлены водородные участки прямых и обратных ветвей кривых $\varepsilon - \lg (I_D - I_{D\ \text{пред.} O_2})$ [3,4], полученных в разных условиях аэрации для стали свежетравленной, оксидированной и покрытой технологической окалиной. Слабый и меняющийся во времени ток восстановления соединений железа, содержащихся в фазовых окисных слоях, учесть по ряду причин трудно.

Обсуждение результатов

Сравнение рис. 2 с рис. 3 и 4 показывает значительное влияние частично восстановленных фазовых окисных слоев и степени аэрации электродов на кинетику электровыделения водорода.

Рассмотрим кинетические характеристики этого процесса при относительно больших, интересных для катодного травления значениях I_D,

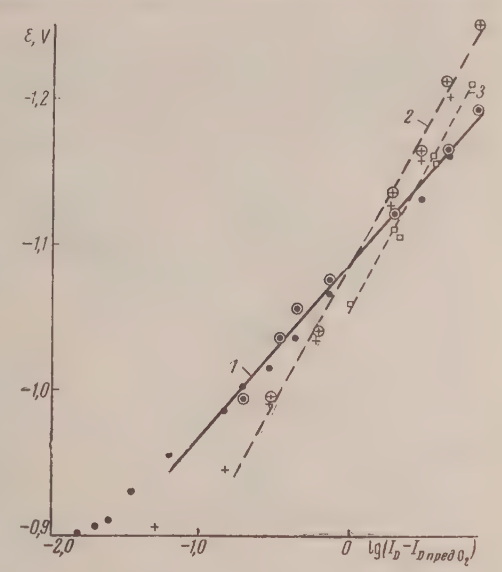
Приближенные значения постоянных a, a' и b уравнения перенапряжения выделения водорода на стали

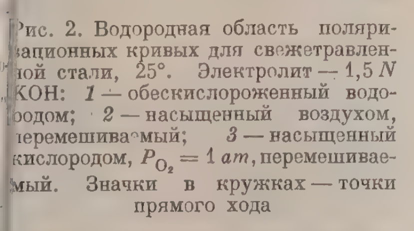
Электролит — 1,5 N KOH, 25°. Варианты: прямой и обратный ход поляризации

Постоянные	Электролит	Сталь					
		свежетравленная	оксидированная	покрытая окалиной			
				технологической		низкотемпературной	
				прямой ход	обратный ход	прямой ход	обратный ход
a'	Обескислороженный водородом	0,24	0,10	0,18	0,13	0,13	0,09
	Насыщенный воздухом, неперемешиваемый	—	0,07	0,18	0,12	0,16	0,11
	Насыщенный кислородом, неперемешиваемый	—	—	—	—	—	0,19
	Насыщенный воздухом, перемешиваемый	0,24	0,06	0,17	0,12	0,16	0,13
	Насыщенный кислородом, перемешиваемый	0,21	0,06	0,17	0,10	0,17	0,10
a	Обескислороженный водородом	0,60	0,19	0,31	0,46	0,34	0,45
	Насыщенный воздухом, неперемешиваемый	—	0,43	0,36	0,51	0,43	0,50
	Насыщенный кислородом, неперемешиваемый	—	—	—	—	—	0,67
	Насыщенный воздухом, перемешиваемый	0,78	0,42	0,38	0,51	0,55	0,52
	Насыщенный кислородом, перемешиваемый	0,78	0,51	0,56	0,64	0,50	0,52
b	Обескислороженный водородом	0,12	0,13	0,05	0,11	0,07	0,12
	Насыщенный воздухом, неперемешиваемый	—	0,12	0,06	0,13	0,09	0,13
	Насыщенный кислородом, неперемешиваемый	—	—	—	—	—	0,16
	Насыщенный воздухом, перемешиваемый	0,18	0,12	0,07	0,13	0,13	0,13
	Насыщенный кислородом, перемешиваемый	0,19	0,15	0,13	0,18	0,11	0,14

когда влияние продолжающегося восстановления окислов железа слабеет. Кривые $\varepsilon - \lg(I_D - I_{D\text{пред.}O_2})$ здесь близки к прямым линиям, нанесенным на рис. 2—4. Разброс точек все же иногда значителен. Он больше для неперемешиваемого электролита. Определенные приближенно графическим путем с точностью 0,02—0,03 V постоянные уравнения Тафеля собраны в таблице. Точность их — две-три сотые вольта.

Экспериментальные величины постоянной b отличаются иногда вдвое в обе стороны от часто встречающегося значения 0,12 V (см. также, например, [15], стр. 605). В данном случае на величину b влияют в сложном




Рис. 2. Водородная область поляризационных кривых для свежетравленной стали, 25°. Электролит — 1,5 N КОН: *1* — обескислороженный водородом; *2* — насыщенный воздухом, перемешиваемый; *3* — насыщенный кислородом, $P_{O_2} = 1$ *ат*, перемешиваемый. Значки в кружках — точки прямого хода

сочетании природа частично восстановленных и продолжающих восстанавливаться фазовых окисных слоев, степень аэрации и иногда знак изменения I_D.

При одинаковой аэрации присутствие окислов железа снижает в общем величину b тем больше, чем сильнее аэрация; усиление аэрации, наоборот, увеличивает значение b и для свежетравленной и для окисленной стали. Последнее согласуется с данными для порошкового железного электрода [10, 15].

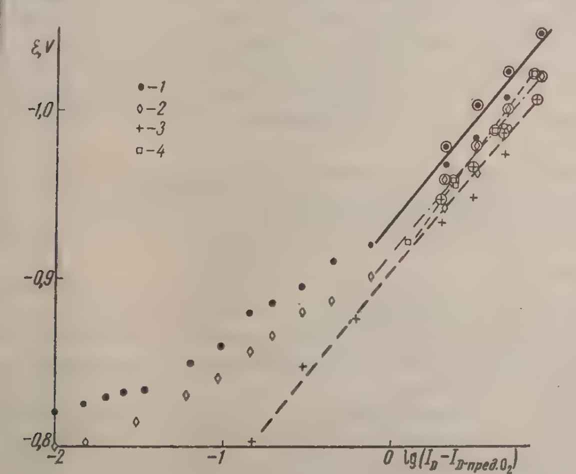


Рис. 3. Водородная область поляризационных кривых для оксидированной стали, 25°. Электролит 1,5 N КОН: *1* — обескислороженный водородом; *2* — насыщенный воздухом, неперемешиваемый; *3* — насыщенный воздухом, перемешиваемый; *4* — насыщенный кислородом, $P_{O_2} =$ $= 1$ *ат*, перемешиваемый. Значки в кружках — точки прямого хода

Кривые прямого и обратного хода поляризации удовлетворительно совпадают по наклону для стали свежетравленной и оксидированной. В случае стали, покрытой окалиной (в особенности, высокотемпературной, технологической) уклон обратных ветвей больше и приближается к уклону кривой для свежетравленной стали. Причина этого — сближе-

ние химического состава поверхности этих электродов при восстановле-нии окислов.

Для графического определения постоянной a' было принято теорети-ческое значение $\varepsilon_{P_{H_2}/H^+} = -0{,}84$ V. Поправка на $P_{H_2} \neq 1$ *ат* не вводилась так как в этом интервале значений потенциала электрода шло заметно выделение газообразного водорода.

На величину a' влияют те же факторы, что и на величину b, с добавле-нием изменений в величине истинной поверхности электродов.

Присутствие окислов железа при неизменной степени аэрации значи-тельно снижает величину a' по сравнению с a' свежетравленной стали. При переходе от стали свеже-травленной к стали окисленно к указанному влиянию окисло прибавляется влияние некото-рого увеличения истинной по-верхности электродов вслед-ствие разрыхления поверхности при восстановлении окислов. Послед-нее должно сдвигать вправо кривую $\varepsilon - \lg(I_D - I_{D\,\text{пред.}O_2})$ (рис. 2—4 нанесенную без учета увеличения поверхности, т. е. должно преуменьшат табличную величину a'. Этими двумя обстоятельствами объясняется о щее снижение табличных величин a' при переходе от стали свежетра ленной к стали окисленной и от прямой ветви к обратной.

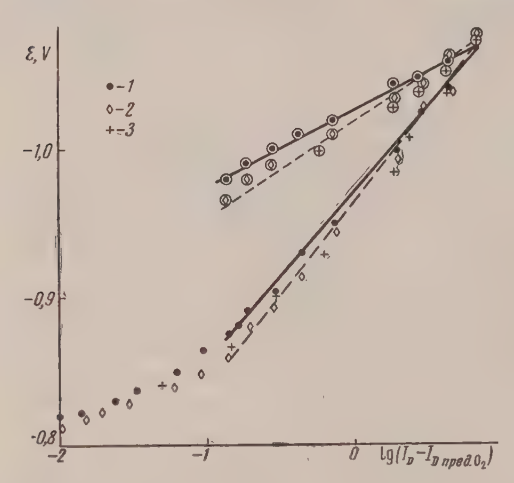


Рис. 4. Водородная область поляри-зационных кривых для стали, покры-той технологической окалиной 25 Электролит 1,5 N KOH: *1* — обескис-лороженный водородом. *2* — насыщен-ный воздухом, неперемешиваемый *3* — насыщенный воздухом, перемеши-ваемый. Значки в кружках — точк прямого хода

Окисленная поверхность стали является в данных условиях боле эффективным водородным катодом, чем свежетравленная поверхност для значительного выделения водорода на окисленной стали нужен мене отрицательный потенциал.

Усиление аэрации несколько снижает величину a' для стали свеже-травленной, оксидированной и покрытой технологической окалиной.

Переход от 25 к 45° снижает величину a' на 50—70 mV, т. е. прибли-зительно на 3mV *град*.

Различия в экстраполированных величинах постоянной a отражаю сложное влияние вышеуказанных факторов на постоянные a' и b ($a = a' + 3b$). Присутствие окислов должно, очевидно, снижать величину при постоянной аэрации. Усиление аэрации увеличивает величину для всех видов поверхности стали.

Часть опытов была сделана с коррозионным электролитом, примене-ным Н. Д. Томашовым [9, 2] (0,5 M NaCl; 0,005 M $NaHCO_3$ и 0,005 Na_2CO_3) вместо 1,5 N KOH. Значения постоянной a' при аэрируемом эле-тролите были в общем больше, чем при 1,5 N KOH. Ввиду сильного ржа-ления электродов из свежетравленной стали в отсутствие поляризаци и при слабой катодной поляризации (горизонтальный участок кривой $\varepsilon - \lg I_D$ рис. 3, 7, 10[2]) различия между значениями постоянных уравнени Тафеля для стали свежетравленной и окисленной оказались небольшим.

Сильное снижение I_D поляризующего тока при обратном ходе поляр

и облагораживало потенциал создавшегося водородного электрода риводило в криволинейную область $\varepsilon - \lg I_D - I_{D\text{пред}O_2}$, где уравнение еля непригодно. Эти участки обсуждены ранее [3].

Выводы

.. Выделение водорода при катодной поляризации электродов из ли с окисленной поверхностью в контакте со щелочным электролитом г совместно с электровосстановлением кислорода и окислов железа овых слоев.

2. Определены величины постоянных уравнения Тафеля для случаев ных фазовых окисных слоев и разной степени аэрации электродов.

3. Присутствие восстанавливающихся окислов железа снижает велиы постоянных a', a и b. Параллельно идущее восстановление кислороувеличивает значение b (при учете тока восстановления кислорода).

Днепропетровский металлургический институт

Поступила 1.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952.
А. С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова, Ж. физ. химии, 28, 1975, 1954.
А. С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова, Ж. физ. химии, 30, 2294, 1956.
А. С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова, Ж. физ. химии, 30, 2525, 1956.
В. И. Лайнер, Электролитическая полировка и травление металлов, Машгиз, М., 1947.
А. С. Афанасьев, Диссертация, Моск. ин-т цвет. мет. и золота, 1947.
А. С. Афанасьев, Научн. тр. Днепропетр. металл. ин-та, вып. 25, 3, 1951.
А. С. Афанасьев, Заводск. лаборатория, вып. 2, 1957.
Н. Д. Томашев, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947.
С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 22, 513, 1948.
А. С. Афанасьев, Укр. хим. ж., 16, 492, 1950.
А. С. Афанасьев, Ж. прикл. химии, 26, 170, 1953.
А. С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова, Научн. тр. Днепропетр. металл. ин-та, вып. 33, 419, 1955.
А. С. Афанасьев, Е. Н. Чанкова, Проблемы коррозии и защиты металлов (Тр. V совещания по коррозии), 126. Изд-во АН СССР, М., 1956.
Примечания Б. Н. Кабанова к книге С. Глесстона «Введение в электрохимию», ИИЛ, М., 1951.
М. Дол, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, ОНТИ, Химиздат, М., 1937.

ELECTROREDUCTIVE PROCESSES ON OXIDIZED STEEL

IV. HYDROGEN EVOLUTION

***A. S. Afanas'ev* and *E. N. Chankova* (*Dnepropetrovsk*)**

Summary

The evolution of hydrogen in the cathodic polarization of steel electrodes with an ized surface in contact with an alkaline electrolyte takes place simultaneously with electroreduction of oxygen and the iron oxides of the phase layers. The value of the tants in Tafel's equation has been determined for the case of different phase oxide s and different degree of aeration of the electrodes. The presence of reducible iron es lowers the value of the a', a and b constants. The concurrent reduction of oxygen s the value of b (on correcting for the oxygen reducing current).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958

СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКО МАРГАНЦА

О. С. Попова и К. М. Горбунова

Вопрос о напряжениях в электролитических осадках большинством исследо лей связывается с включением в кристаллическую решетку либо водорода, либо ги окисей или других побочных продуктов катодного процесса. К последним следуе нести продукты восстановления специально вводимых в раствор поверхностно-ак ных веществ таких, как тиомочевина, 2,6—2,7 дисульфонафталиновая кислота, стрин и др.

Лишь некоторые авторы полагают, что внутренние напряжения возникают зультате превращения образующихся в процессе электролиза неустойчивых модиф ций в более устойчивые [1]. Как известно, с такого рода неустойчивыми модификац Глесстон связывал и высокое перенапряжение в процессе выделения металлов гр железа [2]. То обстоятельство, что в процессе электрокристаллизации возможно явление модификаций, неустойчивых при температурах электролиза, подтвержда рентгеновским анализом, например для осадков кобальта, хрома и др. [3].

Как будет видно из материалов настоящей статьи, и при электроосаждении ганца возможно возникновение γ-модификации марганца, устойчивой при температ выше 1191° [4]. Однако переход этих модификаций в более устойчивые в усло электроосаждения обычно заторможен, что следует из того, что они могут быть фи рованы рентгенографически. Этот переход может быть ускорен нагреванием.

Возможность появления при электрокристаллизации неустойчивых форм с ве кратким временем существования, конечно, не исключена, однако использование качестве основы для объяснения возникновения напряжений в осадках требует пр дения дополнительных исследований.

Наличие связи между содержанием водорода в осадке и величиной напряжени нем было показано в ряде работ [5].

Особое внимание привлекает вопрос о природе связи водорода с металлом и кс чеством его, поглощаемом осадком, в связи с анализом условий, приводящих к обр ванию осадков неявно кристаллического типа. В этом отношении марганец представ ет особый интерес, так как, в отличие от никеля, получение его при электролизе в и форме, по-видимому, невозможно.

Электрохимические условия выделения марганца на катоде изучены достато для использования этого метода при извлечении металла из растворов, полученны результате обработки руды [6]. Значительно меньше изучен вопрос об условиях, оп деляющих свойства образующегося на катоде осадка, и их связь со структурой. Су ственно важным при этом оказывается вопрос о количестве сорбируемого металлом дорода и его влиянии на структуру осадка.

Боксхаммер [7] нашел, что в осадках марганца может содержаться до 12 *см*³/*г* дорода. Окс и Брадт [8] также обнаружили в металле большие количества водорода именно, 12,6 *см*³/*г*.

Поттер, Хайенс и Люкенс [9] определяли количество водорода в промышлен электролитическом марганце. Целью этого исследования было определение не тол количества водорода и других газов, но также и нахождение подходящих путей для удаления. Работа проводилась с марганцем, который был получен за три месяца начала опытов. Исследование проводилось при давлениях от 10 до 760 *мм* рт. ст. и т ператур вплоть до точки плавления марганца (1250°). Водород определялся мето высокотемпературной экстракции в вакууме, или при низких давлениях азота и во рода. Скорость выделения газа зависела как от предварительной обработки образ (исследованию подвергался непосредственно снятый с катода в виде листов металл дробленный после изъятия из ванны марганец), так и от температуры и давлений,п менявшихся при дегазации. Скорость выделения водорода в большей степени завис от температуры, чем от давления. Чем ниже температура опыта, тем сильнее сказывал влияние давления.

Авторы нашли, что в исследованных ими осадках марганца содержится 2,75 с водорода. Проведенный ими анализ некоторых порций извлеченного из металла г обнаружил присутствие следов азота. Количество кислорода, поглощенного металл авторы оценивали по изменению веса образца (окисление) в процессе дегазации и вн

виду поверхности (окислы марганца имеют различную окраску); по заключению ов, оно соответствует 0,03 *см*³/100 *г* металла.

ивертс и Моритц [10] изучали растворимость водорода в техническом и чистом (пе- шом в вакууме) марганце в интервале температур от 20 до 1320° и давлении во- да до 1 *атм*. Ими было установлено, что имеются три точки превращения металла, рых растворимость водорода изменяется скачком. Установленные ими скачкообра- изменения в растворимости водорода 600—800° (9—27 *см*³), 1050—1100° (31—42 *см*³), -1165° (42,5—40 *см*³) соответствовали фазовым превращениям в марганце.

ак известно, рентгенографическими исследованиями установлено, что марганец чается в нескольких модификациях. Так, Вестгрен и Фрагмен [11] описывают три фикации марганца α, β, γ. Две модификации α и β характеризуются структурами ческого типа, отличаясь значением параметра решетки и числом атомов в эле- рной ячейке. α-марганец имеет сложную кубическую решетку с параметром 394 Å и 58 атомами в элементарной ячейке; β-модификация характеризуется также ткой кубического типа с $a = 6{,}29$ Å и 20 атомами в элементарной ячейке. Тетра- льная гранецентрированная решетка γ-марганца содержит 4 атома в элементарной ке и имеет параметры $a = 3{,}533$ Å и $c = 3{,}774$ Å. В термически полученном мар- е обычно присутствуют две модификации α и β, в то время как γ-модификация, не- кратно наблюденная в электроосажденном марганце, является устойчивой, уже указывалось при 1191°С [4].

рубе, Бауэр и Бумм [12], на основе данных термического аннализа чистого марган- акже пришли к заключению о наличии трех точек превращения, соответствующих ходам между различными модификациями марганца (677—736°, 1062—1072°, 1152°— °).

Сивертс и Моритц отмечают необычные свойства α-марганца. Растворимость водо- в нем падает, начиная от комнатной температуры до минимума около 600 и затем ет вплоть до температур порядка 800°С. Такое изменение растворимости водорода юдалось ранее только в случае сплавов, но не чистых металлов. Авторы предпо- ют, что фаза, обозначаемая как α-модификация марганца, является, собственно го- , сплавом марганца с другими компонентами, присутствующими в незначительных ичествах.

Белл [13], исследуя марганец, полученный электролизом из сернокислой ванны, ржащей сернокислый аммоний и лимонную кислоту (вводимую во избежание выпа- ия гидроокиси в коллоидальном виде), нашел, что в этом случае образуется лишь α- а марганца.

Костер [14], исследуя влияние SO_2 и H_2S на электроосаждение марганца из сер- ислых растворов, установил, что в растворах, не обработанных SO_2 и H_2S, проис- ит осаждение γ-модификации марганца. При осаждении марганца в электролите, аботанном SO_2, или H_2S, возникала α-фаза марганца.

Из рассмотрения относящейся к этому вопросу литературы видно, что, хотя струк- а электроосажденного марганца изучалась в ряде работ, все же условия, приводя- е к появлению α- или γ-модификации, недостаточно ясны. Уточнение же факторов, еделяющих структуру и влияющих на ее превращение, представляется нам весьма жным с точки зрения возможности оценки внутренних напряжений в электроосаж- ном марганце подобно тому, как это было сделано в отношении никеля и цинка [15, 16].

В настоящей работе приведены некоторые результаты исследования руктуры и строения осадков электролитического марганца и данные количестве водорода, включающегося в осадок в процессе электролиза.

Экспериментальная часть

У с л о в и я п о л у ч е н и я и с т р у к т у р а о с а д к о в а р г а н ц а. В наших опытах марганец осаждался из растворов двух ставов:

1. $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (150 — 200 *г* / *л*), $(NH_4)_2SO_4$ (50 — 100 *г* / *л*);
2. то же + 20 *см*³ / *л* глицерина,

Осадки марганца удовлетворительного качества получаются только присутствии в растворе солей аммония. При введении в раствор глице- ина возрастает величина катодной поляризации, улучшается рассеиваю- ая способность ванны. В случае использования нерастворимых анодов ри добавлении в раствор глицерина в аноли те не происходит образова- ия двуокиси марганца.

Электролиз проводился при плотностях тока от 10 до 50 А/*дм*². Анодами лужили графитовые стержни, заключенные в полотняные чехлы. Опы-

ты" проводились как при вращении, так и без вращения катода. Ано и катодное пространства в ряде опытов разделялись. Кислотность рас ров поддерживалась в пределах 3,8—4,0. Осаждение велось на мед жести. Медь перед нанесением покрытия обезжиривалась окисью маг и декапировалась в 5%-ной HCl. Для предотвращения окисления об зец по изъятии из ванны пассивировался погружением в 5%-ный раст



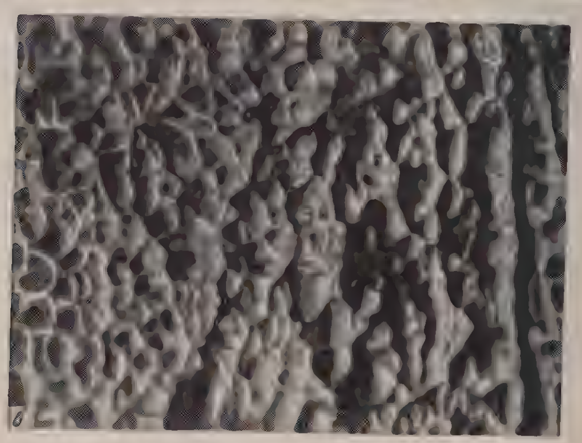


Рис. 1. Снимки поверхности осадков марганца (увеличение ×500): *а* — $D = 20$ А/*дм*², $S = 45\ \mu$ (раствор 1); *б* — $D = 30$ А/*дм*², $S = 20\ \mu$ (раствор 2)

двухромовокислого калия. Осадки марганца имели хороший вид, были све лыми и гладкими, чаще всего блестящими.

Микроскопическое исследование полученных осадков марганца в всех случаях выявило характерную для осадков неявно кристаллическо го типа картину, а именно, полное отсутствие на поверхности элементо кристаллического огранения.

На рис. 1 представлены фотографии поверхности некоторых образцо марганца из растворов 1 и 2. В результате изучения строения поверхност осадков электролитического марганца, полученных в разных условия можно отметить, что с ростом плотности тока происходит уменьшение ра

ров сфероидов, из которых составлен осадок. С ростом толщины осадка при одной и той же плотности тока сфероиды оказываются более крупными и поверхность их становится более гладкой. Поверхность осадка, изображенного на рис. 1, *а*, покрыта линиями, часть из которых пересекает сфероиды, возможно, что это следы трещин, возникающих при формировании осадка, которые в процессе дальнейшего осаждения зарастают, образуя своего рода сетку, покрывающую поверхность осадка.

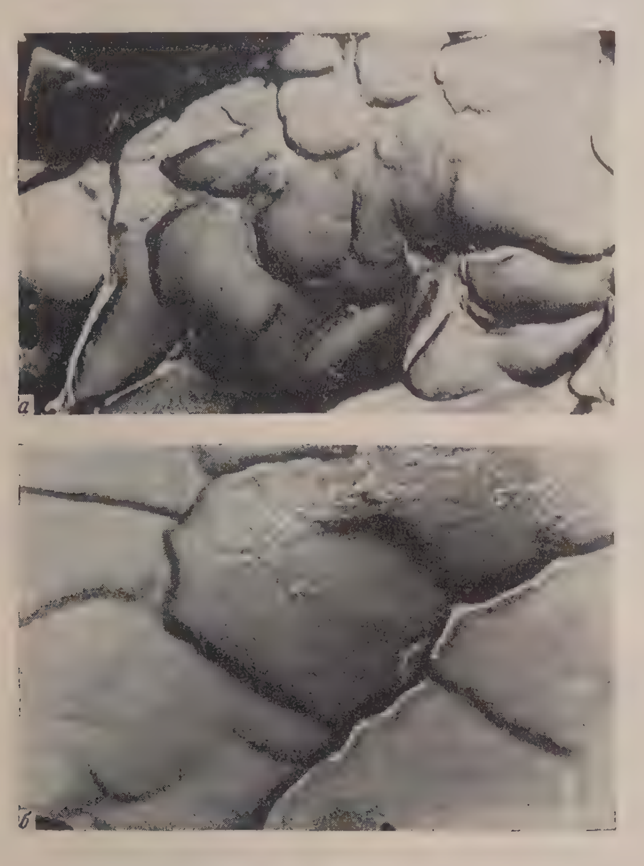


Рис. 2. Электрономикроскопические снимки поверхности осадков марганца (увеличение $\times 12000$): *а* — $D = 10$ А/*дм*^{2}, $S = 20$ μ (раствор 1); *б* — $D = 50$ А/*дм*^{2}, $S = 25$ μ (раствор 2)

Из рис. 1, *а* и *б* видно различие в строении поверхности осадков марганца, полученных из растворов 1 и 2. Добавление в раствор глицерина приводит к сглаживанию поверхности; появление видимых трещин указывает на увеличение хрупкости осадка.

Пребывание осадков марганца в течение 5 месяцев в атмосфере лаборатории показало, что осадки, полученные из растворов с добавкой глицерина, менее подвержены коррозии.

Электрономикроскопическое исследование строения поверхности электроосажденного марганца оказалось связанным с преодолением некоторых трудностей.

Получение реплик с осадков марганца оказалось трудным вследствие большой активности металла и большой шероховатости поверхности осадка. Коллодиевые реплики нормальной толщины в процессе отслаивания

рвались ввиду дополнительного сцепления с сильно развитой поверхностью осадка. Снятие угольных реплик также оказалось малоуспешным, так как они при подтравливании металла рвались на мелкие кусочки, рассмотрение которых в микроскоп было невозможно. Более успешным оказался прием последовательного снятия реплик. Сначала на поверхность осадка наносился толстый слой коллодия, который воспроизводил строение поверхности, затем он механически отслаивался, и на рельефную сторону наносился слой кварца. После растворения коллодия кварцевая реплика, подтененная хромом, рассматривалась в микроскоп.

Как видно из фотографии (рис. 2), осадок имеет поверхность, типичную для осадка неявно кристаллического типа — отсутствуют характерные

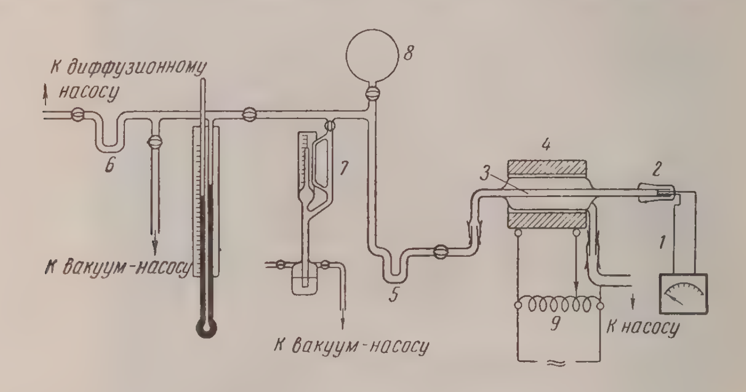


Рис. 3. Схема вакуумной установки: *1* — термопара с гальванометром, *2* — шлиф для введения обазца; *3* — камера нагревания; *4* — электропечь; *5*, *6* — ловушки с жидким азотом; *7* — манометр Мак-Леода; *8* — измерительная колба для градуировки; *9* — автотрансформатор ЛАТР-1

внешние признаки кристаллического строения. Не исключена возможность того, что линии (толщиной до 0,1 μ), принимаемые за границы зерен, являются сеткой трещин, возникающих в осадке как следствие его высокой напряженности. Эти снимки также показывают, что марганец, полученный в растворе с добавкой глицерина, имеет строение, сходное с осадками из раствора 1. Несколько более четко видны трещины, характеризующие бóльшую хрупкость. С этим согласуется картина поверхности, наблюдаемая при меньшем увеличении (см. рис. 1).

На основании электрономикроскопических исследований большого количества осадков марганца из растворов 1 и 2 следует прийти к заключению, что наиболее характерным для этих осадков является строение, представленное на рис. 2,*б*. Резкой зависимости строения от плотности тока и толщины осадка обнаружено не было.

Специальные рентгенографические исследования, проведенные в нашей лаборатории, показали, что в зависимости от условий электролиза марганец может быть получен как в α-, так и γ-модификациях. Более подробно этот вопрос будет обсужден в другой статье.

Определение количества водорода, включающегося в осадки марганца. Процесс электроосаждения марганца совершается в условиях, когда на катоде протекает одновременно несколько реакций:

$$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn;$$
$$2H^+ + 2e \rightarrow 2H;$$
$$(H + H \rightarrow H_{2газ}); \qquad (H^+ + H_{адс} + e \rightarrow H_{2газ}).$$

При наличии в прикатодном слое раствора ионов марганца, более высокой валентности, наряду с отмеченными реакциями протекает также восстановление и этих ионов.

В настоящей работе приводятся данные о количестве водорода, сорбированного в процессе электролиза в осадке. Извлечение этого водорода осуществлялось путем нагрева осадка в эвакуированной системе. Схема установки представлена на рис. 3.

Кварцевая реакционная камера *3* была снабжена рубашкой. Давление воздуха в пространстве, окружающем камеру, могло в случае необходимости поддерживаться до величины порядка 10 *мм*$^{-3}$ рт. ст. Это оказывалось необходимым в условиях, когда температура нагрева достигала 500° и кварц начинал пропускать воздух. С целью улавливания конденсирующих газов система включала ловушку, охлаждавшуюся жидким азотом.

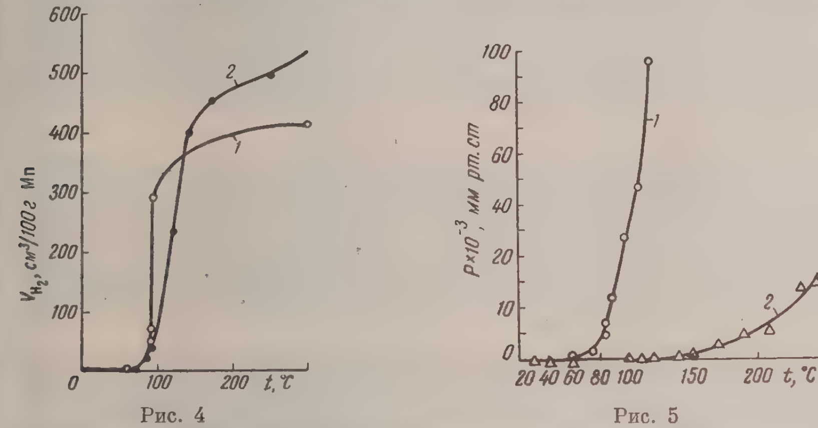


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Зависимость количества водорода, выделяющегося из электролитического марганца от температуры: *1* — раствор без глицерина; *2* — раствор с глицерином

Рис. 5. Сопоставление хода кривых выделения водорода из осадков: *1* — марганца и *2* — никеля

Предварительными опытами было установлено, что осадок, извлеченный из раствора и помещенный в реакционную камеру, в условиях вакуума при нагреве вплоть до 70° не выделяет заметных количеств газа. Это позволяло после помещения образца в реакционную камеру откачивать всю систему до высокого вакуума 10^{-5}—10^{-6} *мм* рт. ст. в условиях нагрева до температур порядка 70°.

Данные о количестве водорода, содержащегося в электролитическом марганце, полученные из опытов по высокотемпературному прогреву осадков в вакууме, представлены в таблице.

Состав раствора	Плотность тока, А/*дм*²	Количество водорода, *см*³/*г*	Состав раствора	Плотность тока, А/*дм*²	Количество водорода, *см*³/*г*	Примечания
1	20	4,8	2	20	7,0	Приведенные значения соответствуют средней величине из данных нескольких опытов
1	30	5,7	2	30	7,7	
1	50	5,4	2	50	6,2	

Из таблицы видно, что наибольшее количество водорода содержат осадки марганца, полученные при плотности тока 30 А/*дм*² (растворы 1 и 2). Добавление в электролит глицерина приводит к увеличению содер-

жания газа в осадке. Возможно, что влияние этой добавки сказывается на соотношении скоростей реакций восстановления ионов металла и водорода. Вместе с тем не исключена возможность и того, что глицерин или продукты его восстановления непосредственно включаются в осадок, меняя при этом не только строение поверхности осадка, но и его внутреннюю структуру; эти изменения могут привести к изменению растворимости или адсорбции водорода в осадке. Следует учесть и возможность того, что при прогреве в вакууме эти включения способны дать трудноконденсируемые газообразные продукты.

На рис. 4 представлены кривые зависимости количества выделяющегося водорода от температуры.

Как показывают кривые, освобождение водорода из электролитического марганца до температур 50—60° идет крайне медленно. При температурах выше 70—90° происходит быстрое возрастание количества выделяющегося водорода. Около 50—60% всего водорода, содержащегося в осадках марганца без глицерина, выделяется до 200°; для осадков, полученных в растворе 2, такая же степень удаления водорода достигается при 300 °C.

На рис. 5 сопоставлены кривые, характеризующие количество выделяющегося водорода при определенных температурах, для электролитического марганца, полученного из раствора 1, и электролитического никеля. Количество водорода выражено в единицах давления. Кривые соответствуют одинаковому количеству осажденного металла и равной толщине осадка. Как следует из кривых, интенсивное выделение водорода из марганца начинается при более низкой температуре, чем из никеля. Следует отметить, что и скорость его выделения оказывается более значительной по сравнению с никелем.

Определение внутренних напряжений в осадках марганца. Определение внутренних напряжений осуществлялось методом гибкого катода [15—16]. Проведенные измерения показали, что напряжения в осадках марганца значительно меньше, чем в никеле, и, в зависимости от условий электролиза, колеблются в пределах от 5 до 20 *кг/мм*^{2}.

Обсуждение результатов

Характер осадков марганца, определяемый условиями его кристаллизации, сопровождающейся включением в осадок большого количества водорода, присутствием гидроокиси в прикатодном слое и т. д., является типичным для осадков неявно кристаллического типа.

Осадки такого типа характеризуются отсутствием внешних характеристик кристаллов (грани, углы) при сохранении металлом внутренней, свойственной ему кристаллической структуры. Однако во многих случаях и внутренняя структура осадков такого типа в той или иной степени искажена. Именно, в случае марганца в большей степени, чем в случае других металлов неявно кристаллического типа, внешнее строение согласуется с результатами рентгеновского исследования *. Так, при рентгенографическом исследовании осадков непосредственно после извлечения из электролита, обнаруживается картина, подобная картине, получаемой от аморфных веществ (рис. 6, *а*). Однако отдельные, сильно диффузные линии все же дают возможность судить о том, что при электролизе возникает как γ-фаза, так и α-фаза марганца. Прогрев осадков до 50° существенно картины не меняет; прогрев до 100—120° C приводит к появлению более четкой рентгенографической картины (рис. 6, *б*), соответствующей α-модификации Mn. Следует обратить внимание на то, что этот переход, указывающий на резкие изменения в строении решетки, совпадает с температурой фазового превращения λ- в α-модификацию марганца. Как

* Рентгеновские исследования были проведены В. П. Моисеевым.



Рис. 6. Рентгенограммы осадков марганца; *а* — до нагрева: *1* — γ-Mn (раствор 1), *2* —α-Mn (раствор 2); *б* — после нагрева —на 125°C— α-Mn

было отмечено выше, этой же температуре соответствует и наибольшее количество освобождающегося водорода (рис. 4).

Ранее нами было показано, что в случае никеля, а в некоторых условиях и цинка [15—16], осадки характеризуются значительными напряжениями. Причина возникновения напряжений в осадках такого типа связывалась нами с включением в осадок примесей различной природы и неравномерным их распределением в объеме образца.

По аналогии с никелем можно было ожидать и в осадках марганца наличия значительных внутренних напряжений. Действительно, согласно нашим определениям содержание водорода в марганце (5—8 *см³/г*) превышает его количество в никеле (1,4—1,6 *см³/г*). Кроме того, происходящее при электролизе подщелачивание раствора в прикатодной зоне (pH достигает значений порядка 8) приводит к возможности образования гидроокиси, которая может включаться в осадок. Оба эти фактора могут обуславливать появление в осадке напряжений. Вместе с тем внутренние напряжения, определенные методом гибкого катода, оказались небольшими, находясь в пределах от 5 до 20 *кг/мм²*. Для электролитического никеля, полученного из раствора с добавкой блескообразователя, внутренние напряжения достигали значений 30—40 *кг/мм²*.

Описанная выше рентгенографическая картина осадков позволяет предполагать наличие в них значительных напряжений. Невысокие же значения напряжений, фиксируемые методом гибкого катода, могут быть объяснены нарушением целостности осадка (периодическое растрескивание).В этом случае эффект воздействия возникающих в осадке напряжений на изгибающийся катод естественно снижается.

Следует, однако, иметь в виду, что и природа связи водорода с марганцем может иметь иной характер, чем в случае никеля. Если в последнем водород растворен в решетке металла, то в случае марганца, возможно, водород локализуется на границе зерен или блоков. Отличие в характере связи выявляется и из данных зависимости количества выделяющегося водорода от температуры (рис. 5).

Выводы

1. Установлено, что осадки марганца непосредственно после изъятия из раствора при их рентгенографическом исследовании обнаруживают сильно нарушенную структуру, по своему характеру приближающуюся к структуре аморфных тел. В большей степени это проявляется в осадках, полученных из растворов, содержащих глицерин. Уже незначительный прогрев (~120° С) приводит к получению более или менее четко выраженной дифракционной картины, характерной для марганца.

2. На основе анализа рентгенограмм можно сделать заключение о том,что в зависимости от условий электролиза возможно возникновение как γ-,так и α-модификаций марганца.Появление той или иной структуры определяется условиями электролиза. Есть основания предполагать, что в некоторых случаях в осадке одновременно присутствуют обе модификации.

3. Показано, что в электролитическом марганце в зависимости от условий электролиза содержится от 5 до 8 *см³* водорода на 1 *г* металла.

В отличие от никеля выделение водорода из марганца почти полностью завершается к 300° С. Наибольшее количество освобождающегося водорода соответствует 125°. Эти данные, по-видимому, указывают на менее прочную связь водорода с марганцем, по сравнению с никелем.

4. Область температур, при которой наблюдается изменение дифракционной картины, совпадает с температурой фазового перехода γ-модификации в α-модификацию. В этой же области температур освобождается и основная масса окклюдированного металлом водорода.

5. Высокое содержание водорода и аномальная дифракционная картина дают основание предполагать наличие значительных напряжений

в марганце: то обстоятельство, что метод гибкого катода не обнаруживает этих напряжений, может быть объяснено происходящим в процессе электролиза растрескиванием осадка.

6. Проведенное впервые электрономикроскопическое изучение (увеличение 12000) поверхности электролитического марганца подтвердило, что осадки, полученные в сульфатных растворах с добавкой сернокислого аммония, а также из растворов с добавкой глицерина, характеризуются отсутствием внешних признаков кристаллического строения, т. е. относятся к группе осадков неявно кристаллического типа.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
4.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Kohlschtter, Jacober, Z. f. Elektrochem, 33, 290, 1927, M. R. Wyllie, J. Chem. Phys., 16, 32, 1948; W. Hume Rothery, M. R. Wyllie, Proc. Roy. Soc., 182A, 131, 1943.
2. S. Glasstone, J. Chem. Soc., 11, 2887, 1926.
3. С. А. Немнонов, Ж. техн. физики, 18, 238, 1948.
4. E. Persson, E. Ohman, Nature, 124, 333, 1929, E. Persson, Z. phys. Chem., 9B, No 1, 25, 1930.
5. Förster, Elextrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig, 1922; V. Kohlschutter, Z. Elektrochem., 24, 300, 1918; В. П. Моисеев, О. С. Попова, Изв. АН СССР, Сер. физ., 20, № 6, 641, 1956.
6. A. I. Allkand, A. N. Campbell, Trans. Faraday Soc., 19, 559, 1922; 20, 379, 1924; J. Koster, S. Schelton, Engng. and Mining J., 137, 510, 1936, C. Fink, M. Kolodney, Trans.Amer. Electrochem., Soc., 71, 287, 1937. П. Б. Животинский, С. А. Зарецкий, Ж. прикл. химии, 12, № 2, 200, 1939; Р. И. Агладзе, Электрометаллургическое получение марганца, 1943, И. Мет. АН СССР, докт. дисс.; А. К. Рейхштадт, Диссертация, ГИПХ, 1940; П. И. Терехов, А. К. Рейхштадт и А. Н. Иванова, Тр. Конференции по коррозии металлов, 2, 237, АН СССР, 1943, К.М. Горбунова, Ж. прикл. химии, 17, 581, 1944; M. Perec, Metall and Giessereitech., 3, No 3, 88, 1953.
7. H. Bockshammer, Диссертация, Stuttgart, 1921.
8. H. H. Oaks, W. E. Bradt, Trans. Faraday. Soc., 71, 279, 1937; 69, 567, 1936.
9. E. V. Potter, E. T. Hayes, H. C. Lukens, Metals Techn., 12, No 4, 1945.
10. A. Sieverts, X. Moritz, Z. phys. Chem., 180A, 249, 1937.
11. Westgren, Fragmen, Z. f. Phys., 33, 777, 1925.
12. G. Grube, R. Bauer, X. Bumm, Z. Elektrochem., 42, 805, 1936; J. Iron and Steel Inst., 115, 393, 1927, Metallwirtschaft, 9, 677, 1930.
13. V. A. Bell, Galvano, 23, No 214, 18, 1954.
14. J. Koster, J. Electro. chem. Soc., 10, 1946.
15. К. М. Горбунова, О. С. Попова, Ж. физ. химии, 30, 269, 1956.
16. В. П. Моисеев, О. С. Попова, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 641, 1956.

THE STRUCTURE AND SOME PROPERTIES OF ELECTROLYTIC MANGANESE

O. S. Popova **and** ***K. M. Gorbunova*** *(Moscow)*

Summary

The structure of manganese deposits obtained on the electrolysis of manganese sulfate solutions with added of ammonium sulfate has been investigated. The surface structure characteristic of deposits of the implicitly crystalline type in manganese is linked with a greatly disrupted structure made apparent by a diffraction picture analogous to that of amorphous bodies. In a number of deposits subjected to x-ray analysis immediately after electrolysis an ill-defined picture was observed characteristic of the γ-modification which, as is well known, is unstable in the given temperature range. At ordinary temperatures this modification evidently passes over quite quickly, completely or partially to the α-modification, the latter appearing in a highly irregular state. Heating the deposits to 1250° leads to a picture characteristic of the α-modification, the deposit liberating only half of the hydrogen contained in it (a total amount of 5—8cm^3 per 1 g being evolved on heating to 700° in vacuo). The discrepancy found between the character of the x-ray picture and the degree of internal stress (from the data on a pliable cathode) may be explained by the cracking of the deposit in the process of electrolysis.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

СОВМЕСТНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

II. СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА С α-МЕТИЛСТИРОЛОМ

Т. Э. Липатова, А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев

Результаты исследования кинетики совместной карбониевой полимеризации [1, 2] указывают на ее значительное своеобразие. В настоящей работе исследована кинетика совместной полимеризации изопрена с α-метилстиролом. Исследована зависимость скорости совместной полимеризации от состава исходной смеси, определены составы совместных полимеров и их молекулярные веса. Данные по совместной полимеризации изопрена с α-метилстиролом сопоставлены с данными по их раздельной полимеризации.

Экспериментальная часть

Исследование скорости полимеризации проводилось в растворе в хлористом этиле с катализатором хлорным оловом при 0° С. Методика работы описана в предыдущей статье [2].

Результаты исследования. Составы совместных полимеров изопрена с α-метилстиролом. Составы совместных полимеров определялись по уменьшению объема реакционной смеси во время полимеризации и методом инфракрасной спектроскопии [2]. Для расчета составов по инфракрасным спектрам были выбраны полосы поглощения — для α-метилстирола полоса 1025 $см^{-1}$ и общая для α-метилстирола и изопрена полоса поглощения 1380 $см^{-1}$ (частота деформационных колебаний CH_3-групп). Результаты определения состава сополимеров приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, составы сополимеров, рассчитанные по сокращению объема и полученные методом инфракрасной спектроскопии, хорошо согласуются.

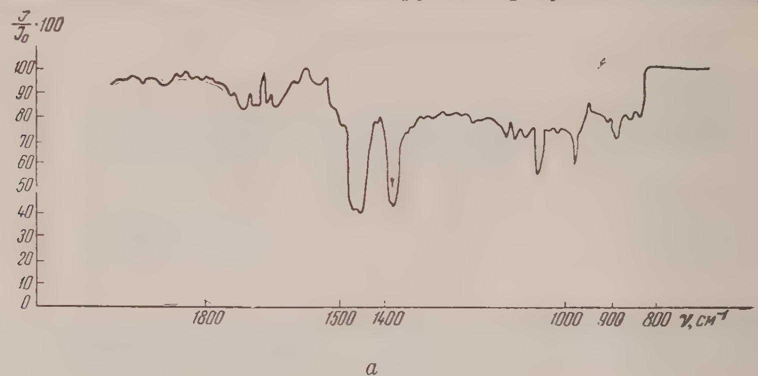
Таблица 1

№ опытов	Мол. % α-метилстирола в исходной смеси	Мол. % α-метилстирола в полимере	
		спектральные данные	данные по изменению объема
25	19	25	24,5
29	47,2	70	68,5
28	62,3	87	—
27	80,95	95	95

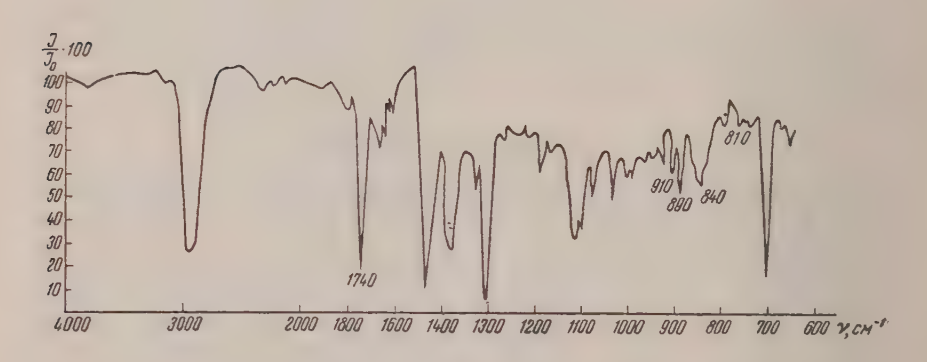
На рис. 1*а*, 2 и 3 приведены спектры полиизопрена, поли-α-метилстирола, их смеси, а также сополимера с тем же молярным составом компонентов 3а (опыт 25).

На рис. 1*б* приведен также спектр радикального полиизопрена по данным А. П. Шейнкер. Как следует из рис. 2 и 3, частоты 960 и 1260 $см^{-1}$, довольно интенсивные в спектре полимера α-метилстирола и в спектре смеси поли-α-метилстирола с полиизопреном, полностью отсутствуют

в спектре сополимера с относительно невысоким содержанием α-метилстирола (порядка 25 мол.%). Из этих данных следует, что эти частоты обусловлены колебаниями структурных групп, образующихся либо при ре-



а



б

Рис. 1. *а* — спектр полиизопрена, *б* — спектр радикального полиизопрена

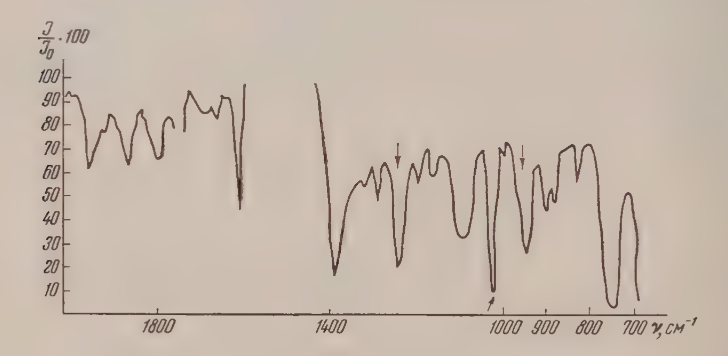


Рис. 2. Спектр α-метилстирола

акции роста, либо при реакции обрыва цепи при полимеризации α-метилстирола. Как видно из данных табл. 1, при совместной полимеризации α-метилстирола с изопреном, сополимеры обогащаются α-метилстиролом. На рис. 4 приведена кривая зависимости состава совместного полимера от состава исходной смеси, из которой видно, что обогащение совместного полимера α-метилстиролом при относительно больших концентрациях изопрена не соответствует обогащению α-метилстиролом при относительно малых концентрациях изопрена.

Кинетика совместной полимеризации α-метилстирола с изопреном. Кинетика начальной стадии раздельной и совместной полимеризации α-метилстирола с изопреном иссле-

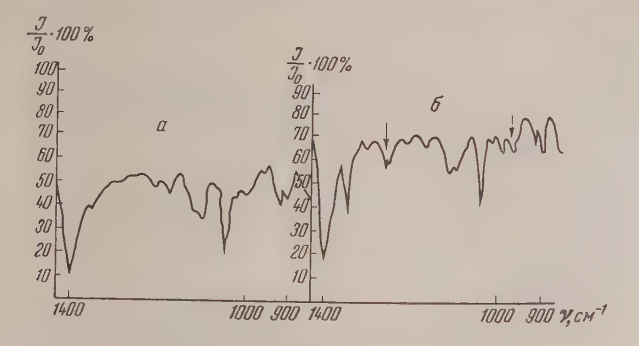


Рис. 3. *а* — спектр сополимера α-метилстирола с изопреном; *б* — спектр смеси соответствующих раздельных полимеров

довалась при различных соотношениях мономеров в исходной смеси. На рис. 5 приведены скорости раздельной полимеризации α-метилстирола при различных концентрациях мономера. На рис. 6 и 7 приведены скорости раздельной полимеризации α-метилстирола, изопрена и их совместной полимеризации при суммарной концентрации мономеров 2,5 *моль/л* (см.табл.2). Из рис. 6 и 7 следует, что начальные скорости полимеризации α-метилстирола понижаются при прибавлении к нему изопрена. Аналогичная картина наблюдалась нами при совместной полимеризации бутадиена и стирола.

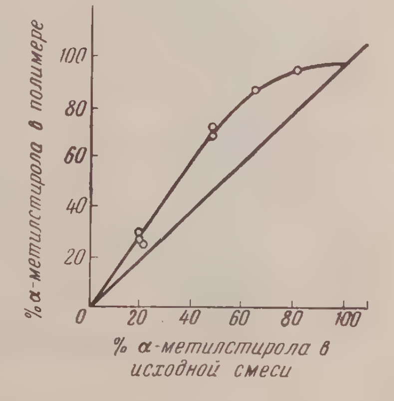


Рис. 4

Молекулярные веса, определенные осмотическим методом, и средние степени полимеризации полимеров (последние рассчитаны по данным о составах полимеров) приведены в табл. 2.

Сопоставление скоростей раздельной и совместной полимеризации α-метилстирола и изопрена со средними степенями полимеризации соответствующих раздельных и совместных полимеров позволяет сделать вывод, что в присутствии изопрена понижается скорость инициирования полимеризации α-метилстирола.

Таблица 2

№ опыта	Исходные конц. мономеров, *моль/л*		Конц. $SnCl_4$, *моль/л*	Молекулярный вес	Средняя степень полимеризации
	изопрен	α-метилстирол			
21—*1*	—	2,28	0,0015	18,800	160
25—*6*	1,84	0,432	0,0026	—	—
27—*2*	0,51	2,12	0,0020	25,600	220
28—*3*	0,94	1,56	0,0016	17,400	150
29—*4*	1,185	1,06	0,0017	13,000	130
38—*5*	2,34	—	0,0036	—	—

Обсуждение результатов

Из данных по составам сополимеров следует, что α-метилстирол является более реакционноспособным мономером, чем изопрен. Как следует из полученных нами ранее данных [2] при совместной полимеризации изо-

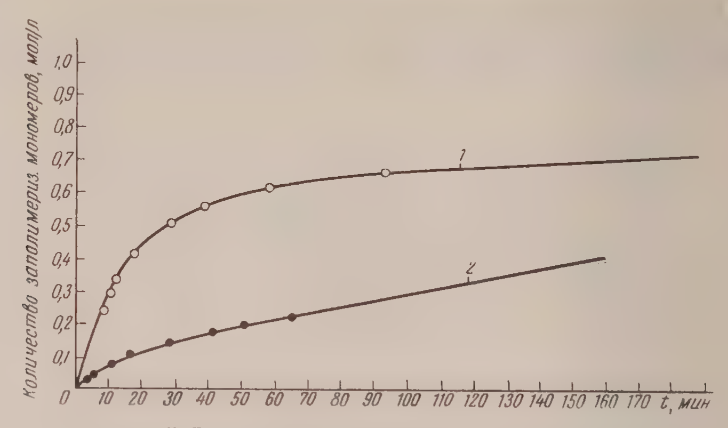


Рис. 5. Раздельная полимеризация α-метилстирола
1 — α-метилстирола 1,04 *моль/л*, $SnCl_4$ — 0,0023 *моль/л*
2 — α-метилстирола 0,56 *моль/л*, $SnCl_4$ — 0,0010 *моль/л*

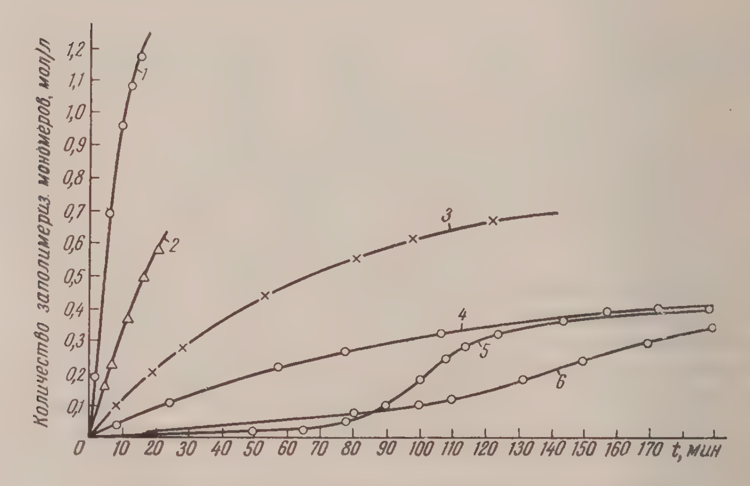


Рис. 6. Совместная полимеризация α-метилстирола с изопреном

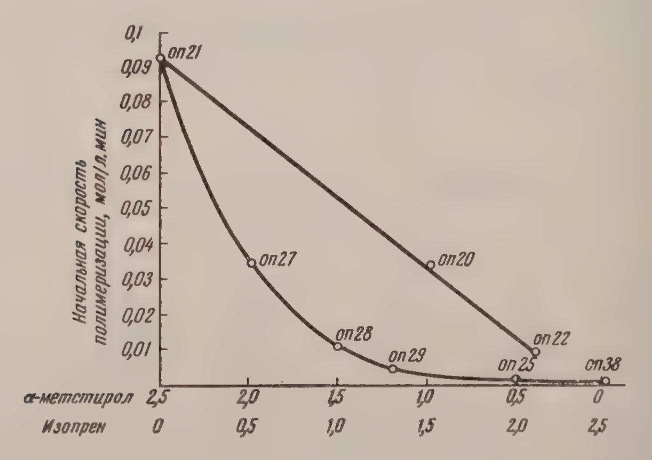


Рис. 7. Зависимость начальной скорости полимеризации системы изопрен — α-метилстирол от состава исходной смеси

рена со стиролом в актах роста цепи принимают участие три компонента: зопрен, стирол и внутренние двойные связи полиизопрена. Участие нутренних двойных связей полиизопрена в актах роста необходимо такке учитывать при совместной полимеризации системы изопрен — α-етилстирол. При этом, как и в системе изопрен — стирол, внутри цепи бразуется третичный карбониевый ион и, вследствие пространственных атруднений, создаваемых заместителями у третичного карбониевого иона, с ним преимущественно реагирует молекула изопрена. Вследствие того в области относительно высоких концентраций изопрена, когда одержание внутренних двойных связей в полимере велико, относительное обогащение сополимера α-метилстиролом меньше, чем в области высоких концентраций α-метилстирола (рис. 4). Как нами было отмечено выше, присутствии изопрена скорость инициирования полимеризации α-метилтирола понижается. В предыдущей работе [2] мы высказали предположение о связывании катализатора молекулами мономера в π-комплексы. Акт инициирования рассматривается нами как взаимодействие комплекса мономер — катализатор с молекулой мономера. Скорость инициирования полимеризации α-метилстирола значительно выше скорости инициирования полимеризации изопрена. Причина понижения скорости полимеризации α-метилстирола в присутствии изопрена заключается, по-видимому, в установлении нового равновесного распределения комплексов между мономерами. Часть молекул катализатора связывается при этом с двойными связями 3,4-изопрена, мало активными в карбониевой полимеризации, а также с двойными связями 1,2-изопрена. Таким образом, в системе уменьшается концентрация весьма активных комплексов катализатора с α-метилстиролом, и скорость полимеризации α-метилстирола понижается.

Аналогичное влияние бутадиена на скорость инициированной полимеризации стирола наблюдалось при совместной полимеризации системы бутадиен — стирол [1]. Таким образом наличие в системе комплексов мономер — катализатор разного строения существенно влияет на скорость образования начальных активных центров. Вследствие этого скорость инициирования при совместной карбониевой полимеризации не равна сумме скоростей инициирования раздельной полимеризации мономеров в тех же условиях.

Выводы

1. При совместной полимеризации изопрена с α-метилстиролом в реакциях роста принимают участие три компонента: изопрен, α-метилстирол и совместный полимер, имеющий внутренние двойные связи.

2. Установлено влияние стерического фактора на реакции роста при взаимодействии третичного карбониевого иона внутри цепи с мономерами.

3. На основании данных о составах совместных полимеров, полученных из мономерных смесей с относительно высокой исходной концентрацией α-метилстирола, можно заключить, что α-метилстирол является значительно более реакционноспособным мономером, чем изопрен.

4. Понижение начальной скорости инициирования полимеризации α-метилстирола при введении в систему изопрена объясняется образованием различных комплексов мономер — катализатор, что приводит к снижению концентрации комплексов хлорного олова с молекулами α-метилстирола, наиболее активного из двух мономеров в инициировании карбониевой полимеризации.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
4.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 100, 275, 195
2. Т. Э. Липатова, А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев, Ж. физ. хими 30, 1752, 1956.

THE CATALYTIC COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED COMPOUNDS

II. THE COPOLYMERIZATION OF ISOPRENE AND α-METHYLSTYRENE

T. E. Lipatova, A. P. Gantmakher* and *S. S. Medvedev (Moscow)

Summary

In the copolymerization of isoprene and α-methylstyrene three components part cipate in the growth reaction: isoprene, α-methylstyrene and the copolymer with i ternal double bonds. A steric effect on the reaction has been established when a tertiar carbonium ion within the chain reacts with the monomers. Based on the data on the con position of copolymers obtained from monomer mixtures with a relatively high initi concentration of α-methylstyrene, the conclusion may be made that α-methylstyrene is considerably more reactive monomer than isoprene. The fall in initial rate of polymeriz tion initiation of α-methylstyrene on the introduction of isoprene into the system explained by the formation of various monomer-catalyst complexes, leading to a fa in the concentration of tin chloride complexes with α-methylstyrene molecules, the mo active of the two monomers in initiating the carbonium polymerization.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

О ВЛИЯНИИ НА РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ ЭФФЕКТА ВОЗДЕЙСТВИЯ БОЛЬШИХ ОДНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ НА СТРУКТУРУ ВОДЫ

П. С. Богоявленский

Воздействие ионов на структуру воды раствора аналогично действию температуры на изменение зависимых от нее свойств раствора [1—4]. Из хорошо известной зависимости растворимости от температуры следует, что растворяющая способность воды, помимо других факторов, определяется и структурным состоянием раствора. В случае хорошо растворимых солей достижение при их растворении равновесных концентраций связано с разрушением тетраэдрической структуры воды и переходом структуры раствора к более плотной упаковке. Такой переход при обычных для исследования растворимости температурах, не превышающих 100° С, осуществляется в значительной мере под воздействием растворенных ионов, если учесть, что в чистой воде водородные связи сохраняются вплоть до температуры кипения [5], и что для объяснения изменения теплоемкости воды надо предположить разрыв при 100° С одной связи из четырех, а при 250°— половины всех связей [6]. Поэтому даже весьма приближенная оценка эффекта воздействия ионов на структуру воды может оказаться полезной предпосылкой сравнительной характеристики растворимостей солей. В настоящей статье на основе развиваемых ниже представлений, рассматривается влияние названного эффекта на растворимость определенной группы хорошо растворимых I-I-валентных солей, содержащих большие ионы.

Ближнее действие [7] на структуру воды больших однозарядных так называемых негидратирующихся ионов можно охарактеризовать их отрицательной гидратацией [8—10], если к проявлению отрицательной гидратации отнести и ослабление упорядоченности в первоначальной тетраэдрической ячейке воды, вызванное самим вхождением в нее иона [11, 12].

Для исследования растворимости важно отметить, что при слабом проявлении ионами отрицательной гидратации область структур замещения или внедрения в жидких растворах [13, 14] не всегда, по-видимому, является областью только разбавленных растворов. Можно ожидать, что при растворении некоторых солей, содержащих негидратирующиеся ионы, обе структуры сохраняются примерно вплоть до концентрации, отвечающей границе полной сольватации [15] ионов. Подобное допущение является обоснованным, поскольку вхождение негидратирующихся ионов в структуру воды не сопровождается переориентацией ионами ближайших молекул воды [9] и соответствует наименьшему возможному изменению структуры воды [16].

Сильное проявление растворенными ионами отрицательной гидратации способствует достижению при относительно пониженной концентрации ионов такого состояния плотной упаковки частиц раствора, при котором становится возможным кристаллизация соли. Она реализуется, по-видимому, не только в структуре концентрированного раствора, но и в структуре эвтектического характера [16, 17], т. е. в условиях средних концентраций, когда в растворе могут быть одновременно как области со структурой кристаллогидрата, так и области со структурой воды. При наличии достаточных сил притяжения между растворенными ионами и при малой чувствительности ионов к тепловому движению именно это влияние отрицательной гидратации существенно обусловливает формирование равновесных концентраций относительно пониженных значений при растворении соответствующих I-I-валентных с большими ионами солей.

При рассмотрении растворимости названной выше группы солей нужно также учитывать, что переход при данной температуре структуры раствора к более плотной упаковке изменяет роль воды как растворителя. В разбавленных растворах замещения или внедрения действие воды как растворителя проявляется главным образом в ослаблении водным окружением сил притяжения между ионами. В концентрированных рас-

творах молекулы воды, располагаясь среди ионов, образующих структуры соли, оказывают задерживающее влияние на формирование эффективной, т. е. способной к вы кристаллизации структуры. Это действие, связанное с нарушением молекулами воды ближней упорядоченности ионов, при достаточном уровне теплового движения частиц приобретает существенное влияние на растворимость I-I-валентных солей с большими ионами, если учесть энергетические и структурные характеристики ионов (относительно слабые силы притяжения, преобладание несферических конфигураций ионов, обусловливающих рыхлость упаковки кристаллических структур).

Основой приближенной оценки отрицательной гидратации как фактора растворимости может быть сопоставление растворимостей солей с размерами и структурой ионов [18].

Для рассмотрения влияния структур анионов на растворимость солей нами исследованы при 25° системы: $KNO_3 — KSCN — H_2O$, $KNO_3 — KBr — H_2O$, $NH_4NO_3 — NH_4SCN — H_2O$ и $NH_4NO_3 — NH_4Br — H_2O$*. Составляющие системы соли подобраны с расчетом наиболее полного достижения сравнимых условий для сопоставления растворимостей со структурами анионов. Необщие анионы солей, отличаясь друг от друга структурами, обладают равной энергией гидратации [19]. Учтено также, что индивидуальные растворимости солей при 25°, а также и при других температурах, более или менее отличаются по своим значениям, особенно в ряду солей калия.

Структуры анионов SCN^-, NO_3^-, Br^- имеют существенные черты различия. Трехатомный линейной конфигурации ион SCN^- содержит разные по химической природе атомы. Из установленной рентгеноскопическим путем структуры $:\dot{S}::C::\dot{N}:$ [20] следует, что электрон, определяющий заряд иона, может занимать только *p*-орбиту атома, что приводит к асимметрии ионного заряда и к усилению эффективного значения электроотрицательности азота. Нитрат-ион имеет треугольную конфигурацию с расположением составляющих атомов в одной плоскости. Расстояние от атома азота до каждого из трех атомов кислорода равно 1,21 Å. Принято считать, что ионам плоской треугольной конфигурации присуще симметричное распределение ионного заряда [21]. Имея в виду радиус сферического аниона Br^-, можно считать, что данный ион обладает относительно пониженным эффективным действием заряда.

Растворимость в системах $KNO_3 — KSCN — H_2O$ и $KNO_3 — KBr — H_2O$

Системы $KNO_3 — KSCN — H_2O$ и $KNO_3 — KBr — H_2O$ при 25° не изучались. Результаты нашего исследования первой системы приведены в табл. 1, второй — в табл. 2.

Установлено, что ион NO_3^- сильнее разрушает структуру воды в растворе, чем ион Br^-, и значительно сильнее, чем ион SCN^- [1, 2]. Интенсивное действие нитрат-иона на воду обусловлено его конфигурацией и связано, помимо усиления подвижности молекул воды, с изменением геометрической возможности сближения частиц при вхождении большого треугольного иона в тетраэдрическую ячейку воды. Можно считать, что пониженная относительно KBr и KSCN растворимость KNO_3 при 25° определяется в первую очередь тем, что отрицательная гидратация аниона NO_3^- больше, чем отрицательная гидратация анионов Br^- и SCN^-.

Малый эффект воздействия анионов SCN^- на структуру воды в значительной мере, по-видимому, обусловлен внедрением этих ионов в электрически нейтральные каналы структуры воды. Этому благоприятствуют конфигурация роданид-иона и асимметрия его ионного заряда. В данной анионной группе сера приблизительно электронейтральна, а азот может образовывать водородные связи N... HO с молекулами воды, которые способствуют растворимости [5]. Поэтому высокое значение растворимости KSCN при 25° находится в несомненной зависимости от слабо выраженной отрицательной гидратации аниона SCN^- и его повышенной чув-

* В экспериментальной работе принимала участие С. К. Пиро.

Таблица 1

Система KNO_3— KSCN — H_2O

№ точек	Состав раствора, вес. %: KNO_3	KSCN	H_2O	молей на 1000 г воды: KNO_3	KSCN	Сумма	Состав остатка, вес. %: KNO_3	KSCN	Твердая фаза
1	27,16	—	72,84	3,69	—	3,69			KNO_3
2	25,6	2,04	72,36	3,52	0,34	3,86			
3	23,56	4,96	71,48	3,26	0,71	3,97			
4	21,7	8,66	69,64	3,08	1,28	4,36			
5	19,78	12,33	67,89	2,88	1,87	4,75	97,79	0,04	
6	18,69	15,13	66,18	2,79	2,35	5,14			
7	17,12	21,0	61,88	2,74	3,49	6,23	97,67	0,6	
8	15,89	25,64	58,47	2,69	4,51	7,2			
9	15,11	30,34	54,55	2,74	5,72	8,46	94,96	0,33	
10	13,77	33,14	53,09	2,57	6,42	8,99			
11	12,38	38,8	48,82	2,49	8,17	10,66			
12	11,65	45,19	43,16	2,67	10,78	13,45	95,0	3,31	
13	10,4	54,2	35,4	2,91	15,77	18,68			
14	9,94	57,77	32,29	3,05	18,41	21,46	94,34	3,66	
15	9,45	65,2	25,35	3,69	26,47	30,16	82,5	13,33	KNO_3+
							1,87	92,87	+ KSCN
16	6,35	66,64	27,01	2,33	25,39	27,72			KSCN
17	1,93	69,1	28,97	0,66	24,55	25,21	1,0	93,98	
18	—	70,7	29,3	—	24,83	24,83			

Таблица 2

Система KNO_3— KBr — H_2O

№ точек	Состав растворов, вес. %: KNO_3	KBr	H_2O	молей на 1000 г воды: KNO_3	KBr	Сумма	Состав остатка, вес. %: KNO_3	KBr	Твердая фаза
1	27,16	—	72,84	3,69	—	3,69	—	—	KNO_3
2	23,7	6,06	70,24	3,34	0,73	4,07	95,4	0,18	
3	20,7	12,5	66,8	3,07	1,57	4,64	97,05	0,33	
4	18,47	16,47	65,06	2,81	2,13	4,94			
5	17,3	19,9	62,8	2,73	2,66	5,39	95,28	0,24	
6	16,08	22,56	61,36	2,59	3,09	5,68			
7	15,25	23,77	60,98	2,47	3,28	5,75	94,7	0,67	
8	14,12	28,08	57,8	2,42	4,08	6,5			
9	13,23	30,34	56,43	2,32	4,52	6,84	93,99	1,28	
10	12,05	35,69	52,26	2,28	5,74	8,02	89,7	4,86	KNO_3+
							1,4	94,58	+ KBr
11	10,31	36,46	53,23	1,92	5,76	7,68			KBr
12	7,51	37,87	54,62	1,36	5,83	7,19	0,09	99,31	
13	3,32	39,68	57,05	0,58	5,84	6,42			
14	—	40,87	59,13	—	5,81	5,81			

ствительности к тепловому движению при относительно незначительных силах притяжения между K^+ и SCN^- в кристалле и растворе. Последнее соображение легко подтверждается низкой для ионных кристаллов температурой плавления KSCN, равной 176° С.

Влияние отрицательной гидратации аниона Br^- на растворимость KBr^- представляется существенным, хотя и пониженным относительно влияния отрицательной гидратации аниона NO_3^- на растворимость KNO_3. Более значительная относительно KNO_3 растворимость KBr может быть объяснена не только различием в отрицательной гидратации анионов, но и тем, что тепловое движение ослабляет в растворе силы притяжения между ионами K^+ и Br^- в большей мере, чем между ионами K^+ и NO_3^-.

При сопоставлении растворимостей солей в тройных растворах мы исходим из того, что в трехкомпонентной системе раствор, не насыщенный относительно одного из компонентов, может рассматриваться как новый растворитель по отношению к компоненту, насыщающему раствор [22].

Изменение индивидуальной растворимости KNO_3 в тройных растворах системы KNO_3 — KSCN — H_2O в зависимости от концентрации в них KSCN отличается неравномерностью. Постепенное и в общем заметное снижение моляльности равновесных концентраций KNO_3 в тройных растворах относительно двойного заканчивается приблизительно в растворе с моляльностью в отношении KSCN, равной 8,17 (табл. 1, точка 11). Затем на значительном отрезке моновариантной кривой, прилегающем к эвтонической точке, моляльность тройных растворов в отношении обеих солей повышается — в малой степени для KNO_3 и в большей — для KSCN. В эвтоническом растворе моляльность KNO_3 практически не понижена, а моляльность KSCN заметно повышена относительно соответствующих концентраций раздельной растворимости солей в воде.

Можно принять, что ненасыщенные двойные растворы KSCN первой области концентрации сохраняют деформированную тетраэдрическую структуру и как водно-солевые растворители в структурном отношении близки к чистой воде. Снижение растворимости KNO_3 в таких растворах обусловлено усилением влияния отрицательной гидратации в связи с более легким разрушением ионами NO_3^- предварительно деформированной структуры воды. Усиление растворяющей способности воды в ненасыщенных растворах KSCN второй области концентрации обусловлено переходом структуры раствора к более плотной упаковке. Увеличение растворимости KNO_3 в таких «структурно подогретых» растворах находится в связи с достижением более плотного относительно тетраэдрической структуры расположения частиц в жидкой фазе. Кроме того, совместное нахождение в структуре концентрированных растворов ионов NO_3^- и SCN^- способствует, по-видимому, более эффективному нарушению молекулами воды формирующихся структур солей. Действием этих же факторов можно объяснить и повышение растворимости KSCN в эвтоническом и тройных растворах моновариантной кривой относительно растворимости в чистой воде, поскольку ненасыщенные растворы KNO_3 как водно-солевые растворители обладают высокой «структурной температурой».

Совместная растворимость в системе KNO_3— KBr — H_2O в общем сходна с растворимостью в только что рассмотренной системе. Растворимость KNO_3 в водно-солевом растворителе, содержащем переменные количества KBr, характеризуется более высоким, по сравнению с KSCN, высаливающим действием KBr в отношении KNO_3. Подобное уменьшение растворимости KNO_3 в значительной мере обусловлено тем, что отрицательная гидратация анионов Br^- и NO^-_3 не отличается столь существенно, как в случае анионов NO_3^- и SCN^-. Поэтому при растворении KNO_3 в ненасыщенных растворах KBr переход структуры раствора к такому состоянию плотной упаковки, при котором становится возможным образование кристаллов KNO_3, достигается при пониженных концентрациях KNO_3 относительно концентрации той же соли в сравнимых тройных растворах системы KNO_3 — KSCN — H_2O. Растворимость KBr в ненасыщенных растворах KNO_3 и в эвтоническом растворе, как этого и следовало ожидать, практически не изменяется относительно растворимости в чистой воде.

Растворимость в системах NH_4NO_3 — NH_4SCN — H_2O и NH_4NO_3 — NH_4Br — H_2O

Системы NH_4NO_3 — NH_4SCN — H_2O и NH_4NO_3 — NH_4Br — H_2O ранее при 25° не изучались. Результаты нашего исследования первой системы приведены в табл. 3, второй — в табл. 4.

Таблица 3

Система NH_4NO_3 — NH_4SCN — H_2O

№ точек	Состав раствора						Состав остатка		Твердая фаза
	вес.%			молей на 1000 г воды			вес.%		
	NH_4NO_3	NH_4SCN	H_2O	NH_4NO_3	NH_4SCN	Сумма	NH_4NO_3	NH_4SCN	
1	68,0	—	32,0	26,56	—	26,56	—	—	NH_4NO_3
2	61,35	8,03	30,62	25,03	3,45	28,48	95,5	0,44	
3	55,53	16,19	28,28	24,53	7,52	32,05	98,82	0,69	
4	50,04	23,25	26,71	23,4	11,44	34,84	97,97	0,63	
5	47,49	27,09	25,42	23,34	14,0	37,34	95,84	0,42	
6	45,99	29,47	24,54	23,41	15,78	39,19	95,75	1,35	
7	42,53	34,88	22,59	23,52	20,28	48,8	—	—	
8	39,5	40,97	19,53	25,27	27,56	52,83	81,15	13,91	NH_4NO_3 +
							7,5	98,39	+ NH_4SCN
9	38,0	41,58	20,42	23,25	26,75	50,00	1,44	95,84	NH_4SCN
10	33,06	43,98	22,96	18,2	25,46	43,66	3,16	91,69	
11	21,49	51,42	27,09	9,91	24,94	34,85	1,11	90,55	
12	15,77	54,7	29,53	6,67	24,34	31,01	0,1	97,24	
13	9,97	58,73	31,3	3,98	24,65	28,63	0,68	96,15	
14	5,17	61,5	33,33	1,94	24,24	26,18	—	—	
15	—	64,1	35,9	—	23,46	23,46	—	—	

Таблица 4

Система NH_4NO — NH_4Br — H_2O

№ точек	Состав раствора						Состав остатка		Твердая фаза
	вес.%			молей на 1000 г воды			вес.%		
	NH_4NO_3	NH_4Br	H_2O	NH_4NO_3	NH_4Br	Сумма	NH_4NO_3	NH_4Br	
1	68,0	—	32,0	26,56	—	26,56			NH_4NO_3
2	65,8	2,77	31,43	26,15	0,9	27,05	95,92	0,02	
3	64,06	4,73	31,21	25,64	1,55	27,19	98,1	0,02	
4	60,15	8,22	31,63	23,76	2,65	26,41	98,76	0,08	
5	58,14	11,42	30,44	23,86	3,83	27,69	96,03	0,8	
6	56,22	15,19	28,59	24,57	5,42	29,99	93,08	2,28	
7	54,0	18,05	27,95	24,14	6,59	30,73	92,16	3,61	NH_4NO_3 +
							10,26	85,39	+ NH_4Br
8	44,54	21,75	33,71	16,51	6,57	23,08	1,02	93,33	NH_4Br
9	40,56	23,8	35,64	14,25	6,82	21,07	2,62	96,8	
10	36,52	25,86	37,62	12,13	7,02	19,15	0,31	98,32	
11	32,23	27,93	39,84	10,1	7,16	17,26	0,52	98,81	
12	26,19	31,04	42,77	7,65	7,41	15,06	0,28	98,71	
13	24,86	31,45	43,69	7,11	7,35	14,46	1,36	97,98	
14	18,89	34,51	46,6	5,06	7,56	12,62	1,15	98,14	
15	13,57	36,7	49,73	3,41	7,53	10,94	0,77	97,45	
16	9,6	39,26	51,14	2,35	7,84	10,19	0,1	97,93	
17	5,04	41,7	53,26	1,18	7,99	9,17	0,01	98,3	
18	—	43,9	56,1	—	7,99	7,99	—	—	

При сопоставлении индивидуальных растворимостей соответствующих солей калия и аммония обращает на себя внимание большое различие в значениях растворимостей нитратов аммония и калия. Это различие в известной мере определяется неодинаковым изменением анионами NO_3^- структуры воды при растворении KNO_3 и NH_4NO_3. Ионы аммония, как и молекулы воды, способны к образованию водородных связей, причем условия образования водородной связи NH...O сходны с условиями образования связи OH...O [23]. Образование в растворе водородных свя-

зей между ионами аммония и молекулами воды относительно стабилизирует тетраэдрическую структуру растворителя и ослабляет влияние на растворимость отрицательной гидратации анионов NO_3^-. С изменением структурного состояния раствора NH_4NO_3 при переходе к плотной упаковке увеличивается влияние теплового движения частиц как фактора, способствующего растворимости.

Преобладанию этого влияния благоприятствует повышенная чувствительность иона NH_4^+ к тепловому движению и относительно незначительные силы притяжения NH_4^+ и NO_3^-, о чем свидетельствуют низкая температура плавления нитрата аммония (169,6° С) и исключительная способность этой соли к образованию кристаллических модификаций.

Совместная растворимость в системе $NH_4NO_3 \rightarrow NH_4SCN - H_2O$ по взаимному влиянию солей весьма сходна с растворимостью в системе $KNO_3 - KSCN - H_2O$. Моляльность NH_4NO_3, до определенной концентрации в тройных растворах NH_4SCN понижается, а затем остается практически почти неизменной на значительном отрезке моновариантной кривой, прилегающем к эвтонической точке. Моляльность NH_4SCN во всех тройных растворах, составы которых приведены в табл. 3, является повышенной относительно моляльности насыщенного двойного раствора. Высаливающее действие роданида в отношении нитрата сохраняется и в системе $NH_4NO_3 - NH_4SCN - H_2O$ и является в общем заметно увеличенным относительно системы $KNO_3 - KSCN - H_2O$, несмотря на то, что индивидуальная растворимость NH_4NO_3 выше как растворимости NH_4SCN, так и KNO_3.

Совместная растворимость в системе $NH_4NO_3 - NH_4Br - H_2O$ отличается от растворимости в системе $NH_4NO_3 - NH_4SCN - H_2O$ тем, что концентрации обеих солей в эвтоническом растворе приблизительно одинаково понижены относительно концентрации насыщенных растворов раздельной растворимости. Как и следовало ожидать, ненасыщенные относительно NH_4NO_3 растворы ветви кристаллизации NH_4Br, даже при высокой концентрации в них NH_4NO_3, обладают большей растворяющей способностью по отношению к NH_4Br. Растворимость NH_4NO_3 в ненасыщенных растворах NH_4Br по неравномерному изменению моляльности тройных растворов в отношении насыщающей соли сходна с растворимостью в ненасыщенных растворах NH_4SCN.

Выводы

1. Проведено сопоставление растворимостей солей со структурными особенностями анионов в системах $KNO_3 - KSCN - H_2O$, $KNO_3 - KBr - H_2O$, $NH_4NO_3 - NH_4SCN - H_2O$, и $NH_4NO_3 - NH_4Br - H_2O$.

2. Установлено, что различие растворимостей составляющих солей в значительной степени обусловлено различием в проявлении анионами отрицательной гидратации. В ряду анионов NO_3^-, Br^-, SCN^- отрицательная гидратация уменьшается.

3. Из данных совместной растворимости в указанных выше системах следует, что переход структуры тройных растворов к более плотной упаковке способствует достижению весьма высоких концентраций солей в жидкой фазе.

Зооветеринарный институт
Львов

Поступила
16.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Воскресенская и Г. Н. Янковская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 1, 3, 1945.,
2. Н. К. Воскресенская и К. С. Пономарева, Ж. физ. химии, 20, 433, 1946.
3. Ю. Я. Каганович и Е. П. Мищенко, Докл. АН СССР, 87, 89, 1952.
4. Ю. Я. Каганович и К. П. Мищенко, Ж. общ. химии, 21, 28, 1951.
5. А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, ИИЛ, М., 1948.

6. Д. Бернал, Р. Фаулер, Успехи физ. наук, 14, 586, 1934.
7. О. Я. Самойлов, Ж. физ. химии, 29, 1582, 1955.
8. О. Я. Самойлов, Докл. АН СССР, 77, 633, 1951.
9. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 2, 242, 1953.
10. О. Я. Самойлов, Докл. АН СССР, 102, 1173, 1955.
11. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин и Б. М. Якушевский, Ж. физ. химии, 27, 433, 1953.
12. К. П. Мищенко и А. М. Пономарева, Ж. физ. химии, 26, 998, 1952.
13. Г. Б. Бокий, Успехи химии, 23, 603, 1954.
14. И. И. Липилина, О. Я. Самойлов, Докл. АН СССР, 98, 99, 1954.
15. К. П. Мищенко и А. М. Сухотин, Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 26, 203, 1951.
16. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 4, 627, 1952.
17. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Ж. физ. химии, 26, 918, 1952.
18. П. С. Богоявленский, Докл. АН СССР, 101, 865, 1955.
19. К. П. Мищенко, Ж. физ. химии, 26, 1736, 1952.
20. Г. С. Жданов и З. В. Звонкова, Успехи химии, 22, 3, 1953.
21. А. Н. Теренин, Сб. «Состояние теории химического строения в органической химии», Всесоюзное совещание, 11—14 июня 1951 г., Стенографический отчет, М., 1952, стр. 51.
22. Е. И. Ахумов и Н. С. Спиро, Ж. общ. химии, 20, 201, 1950.
23. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, стр. 321.

THE EFFECT OF LARGE MONOVALENT IONS ON THE STRUCTURE OF WATER AND ITS INFLUENCE ON THE SOLUBILITY OF SALTS

P. S. Bogoyavlensky (L'vov)

Summary

A comparison of the solubility of salts with structural specificities of anions has been made for the systems KNO_3 — KSCN — H_2O, KNO_3 — KBr — H_2O, NH_4NO_3 — NH_4-SCN — H_2O and NH_4NO_3—NH_4Br — H_2O. The difference in solubilities of the component salts depends to a great extent on the difference in the manifestation of negative hydration by the anions. The negative hydration effect decreases in the anion series NO_3^-, Br^-, SCN^-.

From data on the joint solubility for the above systems it follows that transition of the ternary solutions to denser packed structures promotes the establishment of high salt concentrations in the liquid phase.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

В. В. Листопадов и Л. И. Антропов

Из многочисленных работ [1—16], посвященных изучению процесса электровосстановления щавелевой кислоты, необходимо отметить исследования Н. А. Изгарышева и И. И. Арямовой [11, 12], а также Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкина [15, 16]. На основании изученного материала, отражающего влияние природы металла на ход восстановления, было высказано предположение о механизме катодного процесса. Проведенные нами опыты [17] позволяют сделать дополнительные выводы о последнем.

Экспериментальная часть

Методика исследования. На металлах: платина, никель, кадмий, свинец, амальгама таллия и ртуть, различных по перенапряжению водорода η_H и положению потенциалов нулевых зарядов $\mathcal{E}_{q=0}$, снимались поляризационные кривые в сернокислых растворах, содержавших 0,2 *г-экв/л* сульфата аммония и различные количества щавелевой кислоты (от 0,00549 до 0,590 *г-моль/л*) при постоянных примерно величинах pH (1,16—1,40). На ртутном катоде были сняты также кривые в растворах с различными значениями pH и заданной концентрацией щавелевой кислоты (0,06 *г-моль/л*). Для сопоставления производились измерения в растворах, не содержавших щавелевой кислоты (исходные растворы).

Реактивы и вода, применявшиеся для приготовления растворов, подвергались тщательной очистке. Платина перед опытом обрабатывалась концентрированной азотной кислотой, промывалась водой и поляризовалась анодно в исходной серной кислоте в течение 20 мин. при плотности тока j, равной $1 \cdot 10^{-3}$ А/*см*^{2}. Свинец подвергался незначительной анодной и катодной поляризации. Ртуть очищалась химическими методами и перегонкой под вакуумом. Поверхность никеля и кадмия обновлялась электрохимическим осаждением металлов из соответствующих растворов. Насыщенная амальгама таллия (41,3% Tl) готовилась электролитически.

Опыты проводились по схеме (рис.1) в ячейке, допускавшей работу с твердыми и жидкими катодами. После заливки раствора (100 *мл*) на катод накладывался поляризующий ток ($j \approx 1 \cdot 10^{-5}$ А/*см*^{2}) и через раствор в течение часа пропускался ток очищенного водорода. Потенциалы замерялись против 0,1 N сульфатного электрода и пересчитывались по водородной шкале. Значения pH определялись до и после проведения опыта, расхождение не превышало 5%.

Результаты опытов. На рис. 2 и 3 представлены кривые, соответствующие платине и никелю. Связь между потенциалом электрода и плотностью тока в исходном растворе для платиновых электродов выражается формулой Тафеля, оправдывающейся в довольно широких пределах:

$$\mathcal{E} = -0{,}17 - 0{,}028 \lg j. \quad (1)$$

В случае никелевых электродов полулогарифмическая зависимость сохраняется в более узком интервале и описывается выражением:

$$\mathcal{E} = -0{,}88 - 0{,}14 \lg j. \quad (2)$$

Поляризационные кривые для кадмия, свинца и амальгамы таллия (рис. 4, 5 и 6) имеют явно выраженный перегиб, определяемый различными плотностями тока (от $6 \cdot 10^{-5}$ до $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ А/*см*^{2}), наибольшие из которых отвечают амальгамному электроду. При других значениях поляри-

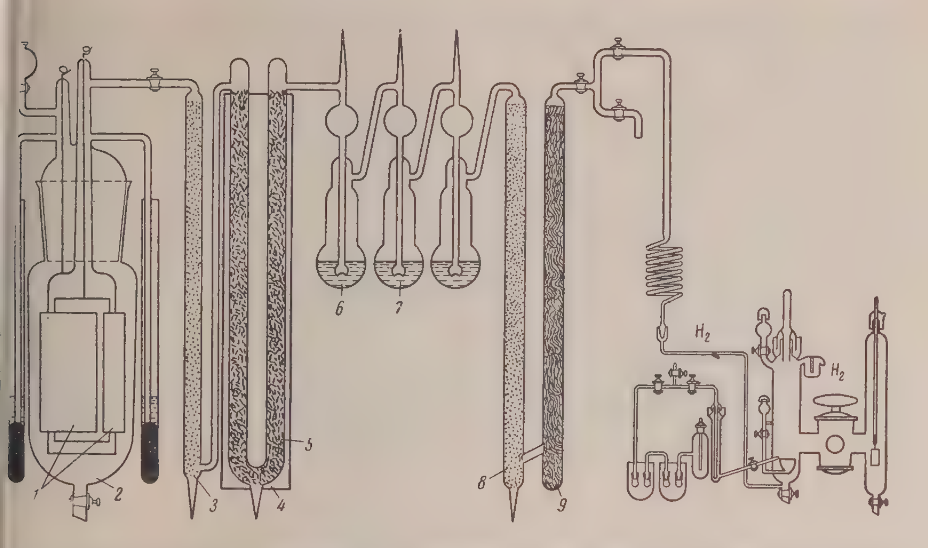


Рис. 1. Общая схема установки: 1—никелевые электроды; 2—раствор 30% NaOH, 2% $Ba(OH)_2$; 3, 8—хлоркальциевые трубки; 4—электропечь; 5—медные стружки; 6—раствор 30% NaOH; 7—конц. раствор плюмбита; 9—стеклянная вата; справа—электролитическая ячейка

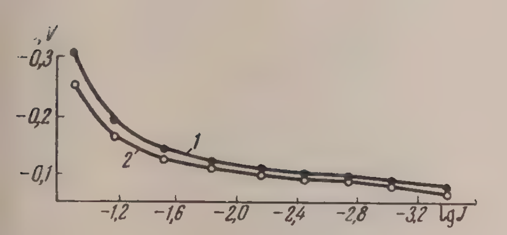


Рис. 2. Поляризационные кривые для Pt: 1 — в исходном растворе, pH — 1,40; 2—то же+0,143 *г-моль/л* $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, pH — 1,26

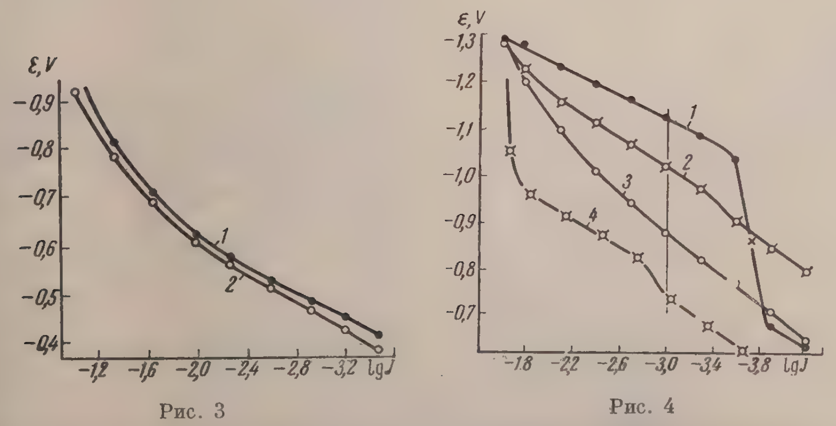


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Поляризационные кривые для Ni: 1 — в исходном растворе, pH —1,40; 2 — то же + 0,143 *г-моль/л* $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, pH — 1,26

Рис. 4. Поляризационные кривые для Cd: 1— в исходном растворе pH—1,40; 2, 3, 4— то же +: 2— 0,00643, 3 — 0,0643, 4 — 0,590 *г-моль/л* $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, pH соответственно: 1,38, 1, 33, 1,16

зации связь между потенциалом и логарифмом плотности тока оказ-
вается линейной и выражается соответствующими уравнениями д
верхних [(3) — (5)],

$$\mathcal{E} = -1{,}49 - 0{,}12 \lg j;$$
$$\mathcal{E} = -1{,}56 - 0{,}14 \lg j;$$
$$\mathcal{E} = -1{,}51 - 0{,}13 \lg j;$$

и нижних [(6) — (8)] участков кривых

$$\mathcal{E} = -1{,}25 - 0{,}15 \lg j;$$
$$\mathcal{E} = -1{,}56 - 0{,}17 \lg j;$$
$$\mathcal{E} = -1{,}23 - 0{,}12 \lg j.$$

Для ртутных катодов при плотностях тока $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ А/*см*² такж
наблюдалось снижение катодных потенциалов (рис. 7), которое, однак
при длительной проработке растворов устраняется и данные измерени

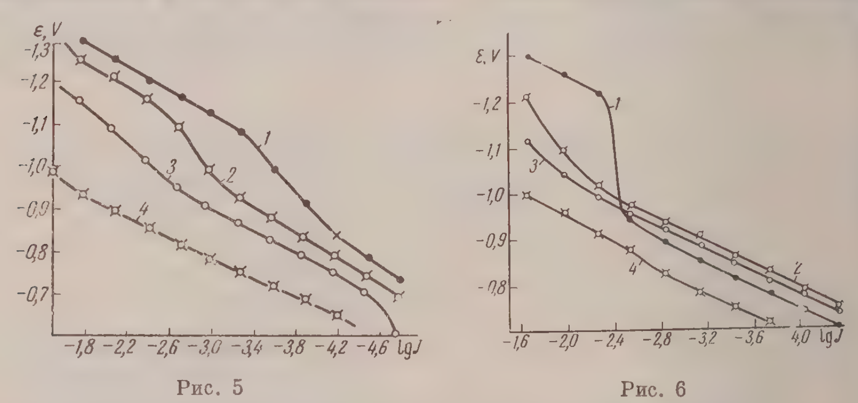


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Поляризационные кривые для Pb: *1* — в исходном растворе, pH — 1,40; *2*, *3*, *4* — то же +: *2* — 0,00549, *3* — 0,0549, *4* — 0,585 *г-моль/л* $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, pH соответственно: 1,38, 1,33, 1,16

Рис. 6. Поляризационные кривые для Tl (Hg): *1* — в исходном растворе;, pH — 1,40 *2*, *3*, *4* — то же +: *2* — 0,00552, *3* — 0,0544, *4* — 0,544 *г-моль/л* $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ pH соответственно: 1,38, 1,33, 1,16

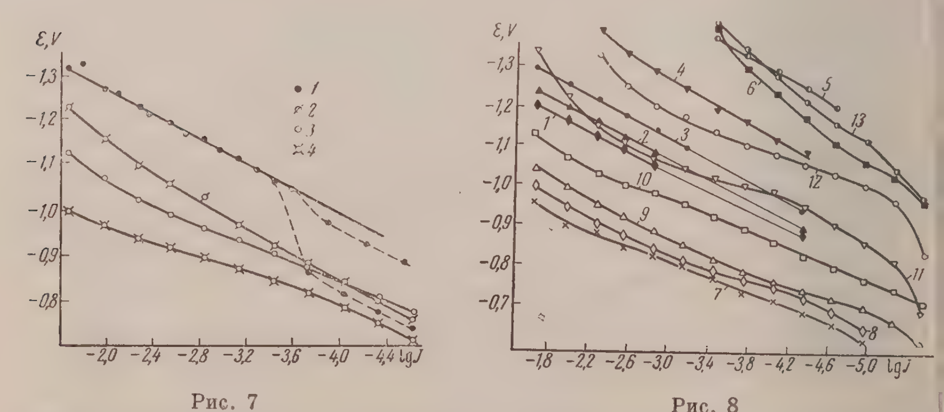


Рис. 7 Рис. 8

Рис. 7. Поляризационные кривые для Hg: *1* — в исходном растворе, pH — 1,40; *2*, *3*, *4* — то же + *2* — 0,00614, *3* — 0,0588, *4* — 0,589 *г-моль/л* $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, pH соответственно: 1,38, 1,33, 1,16

Рис. 8. Поляризационные кривые для Hg: *1*, *2*, *3*, *4*, *5*, *6* — в исходных растворах; *7*, *8*, *9*, *10*, *11*, *12*, *13* — то же + 0,06 *г-моль/л* $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Значения pH соответственно равны: 0,5; 0,79; 1,40; 2,45; 3,67; 4,98; 0,07; 0,67; 1,03; 1,72; 2,86; 3,84; 4,83

лоть до самых малых, описываются одним уравнением

$$\mathscr{E} = -1{,}52 - 0{,}13 \lg j. \tag{9}$$

ростом pH кривые смещаются в сторону более отрицательных потенциалов (рис. 8). Выпадают лишь точки, отвечающие наибольшему значению pH, равному 4,98. Здесь, вероятно, проявляются осложнения, язанные с образованием амальгамы аммония.

Введение щавелевой кислоты в раствор сказывается различно. На латине и никеле наблюдается некоторое снижение катодных потенциалов орядка 10 mV). В остальных опытах происходит не только значительное ещение потенциалов (тем большее, чем выше концентрация добавки) и сглаживание перегибов. В области малых плотностей тока в случае адмия и амальгамы таллия деполяризация проявляется лишь при наиольших концентрациях органического вещества.

После проведения поляризационных измерений в растворах, содержавих щавелевую кислоту, качественно были обнаружены ее продукты восановления (исключая опыты с платиной и никелем).

Обсуждение результатов

Влияние плотности тока, pH раствора, концентрации органического ещества и материала катода на процесс восстановления оценивались по зменению потенциала электрода и присутствию возможных продуктов осстановления. Эффективность процесса отождествлялась с величиной еполяризации; возможное отравление электрода вследствие адсорбции рганических веществ [18, 19] принималось во внимание.

Данные измерений в исходных растворах хорошо согласуются с литеатурными [20—24]. В соответствии с работами Я. М. Колотыркина [25, 6] на металлах, нулевые точки которых лежат в области потенциалов ыделения водорода, наблюдалось резкое изменение перенапряжения, вязанное, очевидно, с десорбцией анионов при переходе от положительно аряженной поверхности металла к отрицательной.

Щавелевая кислота на кадмии, свинце, амальгаме таллия и ртути значительно снижает катодные потенциалы в области, соответствующей отицательно заряженной поверхности. Связь между потенциалом, плотностью тока, концентрацией органического вещества c_R при постоянном H раствора выражается уравнением:

$$\mathscr{E} = a' + b \lg \frac{j}{1 + g c_R^{\beta}}. \tag{10}$$

Незначительное снижение потенциалов в случае платины и никеля вязано с некоторым изменением pH, вызванным щавелевой кислотой. еличины g и β и другие характеристики приведены в таблице.

Характеристика	Материал катода					
	Pt	Ni	Cd	Tl (Hg)	Hg	Pb
a'	−0,09	−0,80	−1,41	−1,43	−1,44	−1,48
b	0,028	0,14	0,12	0,13	0,13	0,14
$\mathscr{E}_{q=0}$	+0,27	0,00	−0,90	−0,65	−0,21	−0,69
$\Delta\mathscr{E}'$ *	−0,37	−0,62	−0,04	−0,29	−0,75	−0,22
g	0,00	0,00	$6{,}4 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$	$3{,}9 \cdot 10^2$
β	—	—	0,93	0,77	0,53	0,82

* $\Delta\mathscr{E}'$ выражает разность между катодным потенциалом и нулевой точкой электродного металла (при $j = 1 \cdot 10^{-2}$ А/*см*^{2} и $c_R = 0{,}59$ *г-моль/л*).

Как следует из опытов, проведенных на ртути, с понижением pH ра творов данные выражаются более общим эмпирическим уравнением

$$\mathscr{E} = a + b \lg \frac{j}{1 + gc_R^{\beta}} + b\,\mathrm{pH}, \qquad (1$$

которое соответствует теоретическому [18, 19, 27, 28], выведенному в пре положении, что скорость восстановления пропорциональна общей ко центрации щавелевой кислоты, и что в первичном акте процесса восст новления участвуют ионы водорода, активированные в двойном электр ческом слое в процессе разряда:

$$\mathscr{E} = \mathrm{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln j - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(1 + \frac{K_2}{K_1} c'_R\right) - \frac{RT}{\alpha F} \ln c_{\mathrm{H}^{\bullet}}. \qquad (1$$

Согласно последнему при постоянной плотности тока и концентраци органического вещества, должна существовать следующая зависимост

$$\mathscr{E} = \mathrm{const} - \frac{RT}{\alpha F} \ln c_{\mathrm{H}^{\bullet}}, \qquad (1$$

хорошо подтверждаемая опытом (рис. 9). Несколько отклоняются от пр мых лишь точки, относящиеся к pH ниже единицы и выше 3,8. В перво случае отклонение может быть обуслов лено специфической адсорбцией на элек троде и местным изменением ионно активнсти [29, 30], во втором образо ванием новых соединений, наприме гликоля [3].

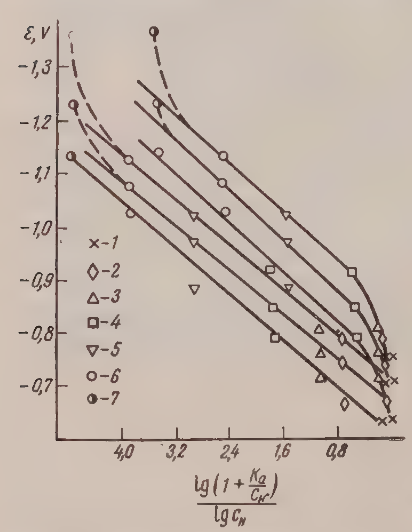


Рис. 9. Проверка уравнений (13) (три нижние кривые) и (16) для Hg: *1, 2, 3, 4, 5, 6, 7* — 0,06 *г-моль/л* $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, pH соответственно: 0,07; 0,67; 1,03; 1,72; 2,86; 3,84; 4,83 ($\lg j = -3{,}74$; $-4{,}35$; $-4{,}95$)

Если полагать, что скорость вос становления определяется брутто кон центрацией добавки и pH раствора, т экспериментальные данные должн описываться уравнением (11), примени мым к опытам как с переменной кон центрацией щавелевой кислоты, так переменной величиной pH. На рис. 1 нанесены опытные значения катодны потенциалов (кроме полученных пр самых высоких и самых низких j, также при pH > 4) и соответствующи им величины $\left[\lg \frac{j}{1 + gc_R^{\beta}} + \mathrm{pH}\right]$, рас считанные по критериям g и β (см. таб лицу). Все точки укладываются на пря мую, имеющую наклон $\sim 0{,}12$. Раз брос не превышает 25 mV, что следуе признать достаточно удовлетворитель ным, учитывая большое количеств данных, отвечающих различным условиям опыта. Результаты, получен ные на кадмии, свинце и амальгаме таллия, также удовлетворительн описываются уравнением (11).

Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкин выразили зависимость потенциа ла ртутного капельного электрода от состава раствора уравнением

$$j = K\,[H_2C_2O_4]^{-\alpha \mathscr{E} F/RT}, \qquad (14$$

выведенным в предположении, что кинетика процесса определяется ско ростью присоединения электронов к недиссоциированным молекулам ща-

…левой кислоты. Заменив молекулярную концентрацию на общую, …учетом константы диссоциации K_a, получим

$$\mathscr{E} = \text{const} - \frac{RT}{\alpha F} \ln c_R + \frac{RT}{\alpha F} \ln j + \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(1 + \frac{K_a}{c_{\text{H}^\bullet}}\right) \tag{15}$$

…при неизменной плотности тока и концентрации добавки

$$\mathscr{E} = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(1 + \frac{K_a}{c_{\text{H}^\bullet}}\right). \tag{16}$$

…ытекающая прямая зависимость наблюдается лишь в пределах pH=1,72—…,84, несколько расширяющихся при низшей плотности тока (рис. 9).

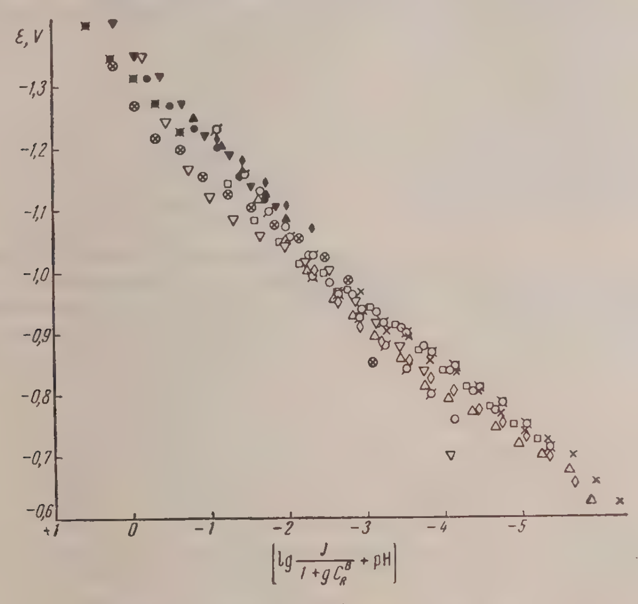


Рис. 10. Проверка уравнения (11) (две серии опытов для Hg): перекрещенные белые кружки соответствуют кривой *12* рис. 8 и точкам *6* рис. 9; черным кружкам с крестом соответствует кривая *5* рис. 8

Нетрудно заметить, что уравнение (16) начинает оправдываться при таких значениях pH, когда $K_a/c_{\text{H}^\bullet} > 1$, т. е. когда оно переходит в уравнение (13).

Из (14) следует, что при постоянной плотности тока

$$\mathscr{E} = \text{const} - \frac{RT}{\alpha F} \ln [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4], \tag{17}$$

т. е. что должна существовать прямая зависимость между потенциалом электрода и логарифмом молекулярной концентрации щавелевой кислоты. Очевидно, что в этом случае опытные данные, полученные в растворах с различной концентрацией молекул щавелевой кислоты, обусловленной введением различных количеств добавки, или изменением pH, должны подчиняться уравнению (15) и укладываться на одну прямую, выраженную в координатах $\mathscr{E} - \lg \dfrac{c_R}{1 + \dfrac{K_a}{c_{\text{H}^\bullet}}}$. Рис. 11 не соответствует этому.

Введение щавелевой кислоты приводит к деполяризации, значение которой определяется сопоставлением электродных потенциалов в ис-

ходных растворах и в растворах с постоянным содержанием щавелев кислоты:

$$\Delta\mathscr{E} = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln (K_a + c_{H^\cdot}). \quad (1$$

Согласно предположению, высказанному Г. М. Флорианович и А. Н. Фру кипым, $\Delta\mathscr{E}$ должно зависеть от pH и быть тем больше, чем выше конце трация водородных ионов. Опыт не по тверждает этого вывода.

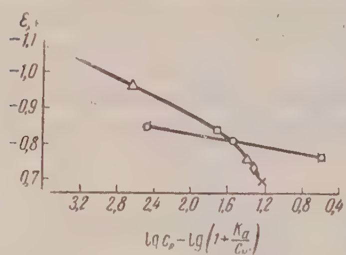


Рис. 11. Проверка уравнения (15) (две серии опытов для Hg) $j = 1 \cdot 10^{-3,4}$ А/см²; светлому кружку с крестом соответствуют точки кривой *12* рис. 8 и точки *6* рис. 9

Изложенное говорит о неприменимост уравнения (14), вытекающего из молек лярно-электронного механизма восстано ления и не учитывающего расхода част тока на процесс выделения водорода. Уч тывая последнее, вместо (15) следу принять

$$\mathscr{E} = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{j}{1 + g' \frac{c_R}{K_a + c_{H^\cdot}}} - \frac{RT}{\alpha F} \ln c_{H^\cdot} \quad (19$$

Величину $g' = g(K_a + c_{H^\cdot})$ можно определить из данных, отраженных н рис. 7. Проверка уравнения (19) указывает, что с повышением концентра ции органического вещества и pH растворов разброс точек растет и, дос тигая 70—80 mV, скрывает явно выпадающие величины (рис. 12). Нав

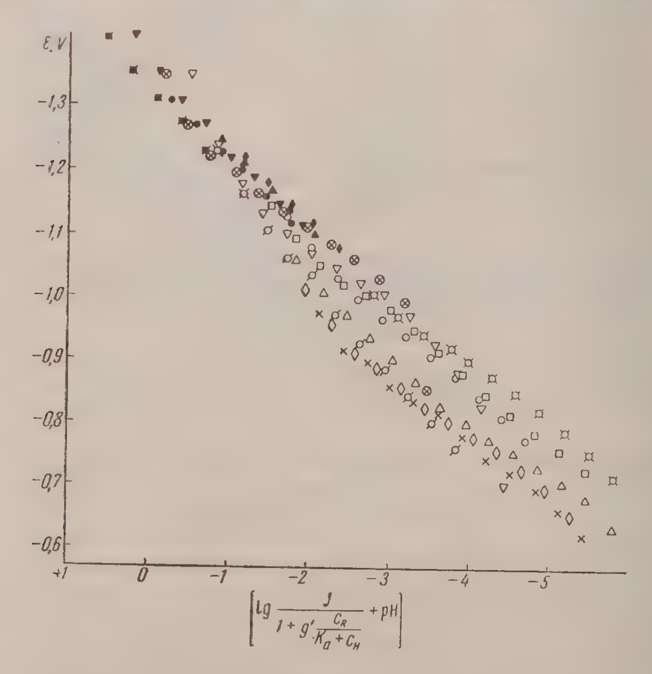


Рис. 12. Проверка уравнения (19) (две серии опытов для Hg); перекрещенные белые кружки соответствуют кривой *12* рис. 8 и точкам *6* рис. 9; черным кружкам с крестом соответствует кривая *5* рис. 8

большее рассеивание приходится на малые поляризации, когда влияние различных побочных факторов (накопление продуктов восстановления, изменение pH вблизи поверхности электрода и т. д.) не сказывается суще-

ственно на характере поляризационных кривых. Аналогичная проверка, проведенная для кадмия, свинца и амальгамы таллия, указывает на разброс опытных данных несколько больший, чем это следует из уравнения (11).

Природа металла существенно влияет на скорость и направление катодного процесса. Для металлов, близких по величине перенапряжения a'* (кадмий, свинец, амальгама таллия, ртуть), значение $g = K\frac{K_2}{K_1}$, характеризующее снижение потенциала при единичной концентрации органического вещества, а следовательно, и эффективность восстановления, определяется нулевой точкой металла, точнее, отклонением катодного потенциала от нулевой точки $\Delta\mathscr{E}'$. Для кадмия, где это отклонение минимально, величина g наибольшая, для ртути наименьшая. Нарушение порядка между свинцом и амальгамой таллия может быть обусловлено обогащением поверхности амальгамы таллием и смещением нулевой точки в отрицательную сторону. Для никеля величина $\Delta\mathscr{E}'$ меньше, чем для ртути, однако восстановление на первом не идет. Объясняется это не только малой величиной перенапряжения, но и тем, что катодный процесс выделения водорода на никеле, по-видимому, отличный от такового на ртути, и не генерирует активных частиц. На платине, в дополнение к сказанному, величина потенциалов вообще недостаточна для обеспечения процесса электровосстановления.

Влияние щавелевой кислоты на величину катодного потенциала существенно изменяется в области положительно заряженных поверхностей электродного металла. В большинстве случаев лишь при наибольших концентрациях добавки наблюдается некоторая деполяризация. Соответственно этому, например, для свинцового электрода, g снижается до 16 против 390 и на выделение водорода должна расходоваться большая доля тока. Таким образом, нулевая точка электродного металла разграничивает области преимущественного протекания процессов восстановления и выделения водорода. Это необходимо учитывать, выбирая рабочие плотности тока при проведении реакций восстановления.

Следует отметить, что присоединение ионов водорода к восстанавливаемым частицам является стадией, определяющей скорость всего процесса электровосстановления и в случае некоторых других электрохимических реакций [31—35].

Выводы

1. Щавелевая кислота восстанавливается на катодах из кадмия, свинца, амальгамы таллия и ртути.

2. Скорость восстановления определяется общей концентрацией щавелевой кислоты и ионов водорода, активированных в двойном электрическом слое. Опытные данные выражаются уравнением (11) и с меньшей точностью при учете доли тока, идущего на выделение водорода, уравнением Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкина.

3. Эффективность восстановления зависит от положения нулевой точки, а также природы и величины перенапряжения водорода. Кадмиевые электроды наиболее эффективны.

4. При переходе через потенциал нулевого заряда в область, соответствующую положительно заряженной поверхности электродов, проявляется отравляющее действие щавелевой кислоты, сопровождающееся снижением эффективности электровосстановления.

5. Отравляющее действие щавелевой кислоты может быть связано, по-видимому, как с адсорбцией ее частиц, так и с вызванным этой адсорбцией изгнанием анионов серной кислоты из двойного слоя, что затрудняет разряд гидроксониевых ионов.

Политехнический институт
Новочеркасск

Поступила
27.II.1957

* a' выражает перенапряжение при pH, равном нулю, и $j = 1$ А/см².

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Avery, B. Dales, Ber., 32, 2233, 1899.
2. J. Tafel, G. Friedrichs, Ber., 37, 3187, 1904.
3. W. Löb, Biochem. Z., 60, 159, 1914.
4. E. Baur, Z. Electrochem., 25, 102, 1919.
5. W. Mohrschulz, Z. Electrochem., 32, 434, 1926.
6. P. Herasimenko, Z. Elektrochem., 34, 128, 1928.
7. E. Baur, Z. Electrochem., 37, 254, 1931.
8. Г. В. Челинцев, Б. Н. Родневич, Ж. прикл. химии, 8, 909, 1935.
9. Sh. Swan, Trans. Elektrochem. Soc., 69, 318, 340, 1936.
10. A. Winkel, G. Proske, Ber., 69, 693, 1917, 1936.
11. Н. А. Изгарышев и И. И. Арямова, Докл. АН СССР, 57, 45, 1947.
12. Н. А. Изгарышев и И. И. Арямова, Ж. общ. химии, 18, 337, 1948.
13. С. А. Войткевич, Непрямое электролит. восстан. щавелевой и салициловой кислот. Диссертация., М., 1949.
14. И. А. Коршунов, З. Б. Кузнецова и М. К. Щенникова, Ж. физ. химии, 23, 1292, 1949.
15. Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 79, 997, 1951.
16. Г. М. Флорианович, Электровосстановление анионов на ртутном катоде, Диссертация, МГУ, 1951.
17. В. В. Листопадов, Роль потенциала нулевого заряда при электрогидрировании, Диссертация. Политехн. и-т, Новочеркасск, 1953.
18. Л. И. Антропов, Тр. Ереванск. политехн. ин-та, 2, 71, 93, 1946.
19. Л. И. Антропов, Тр. 2-й Всесоюзн. конф. по теоретич. и прикл. электрохимии, Киев, 1949, стр. 138.
20. C. Knorr, E. Schwartz, Z. Electrochem., 40, 38, 1934.
21. M. Reader, K. Nilsen, Chem. Zbl., 11, 3646, 1935.
22. Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 8, 486, 1936.
23. Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 26, 112, 1952.
24. S. Schuldiner, J. Elektrochem. Soc., 99, 488, 1952, 101, 426, 1954.
25. Я. М. Колотыркин и Н. Я. Буне, Ж. физ. химии, 21, 581, 1947.
26. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Ж. физ. химии, 25, 1355, 1951.
27. Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, 24, 1428, 1950.
28. Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, 28, 1336, 1954.
29. З. А. Иофа, Ж. физ. химии, 13, 1435, 1939.
30. З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 18, 268, 1944.
31. А. С. Оганесян, Электрохим. восстан. ацетона на ртутном катоде, Диссертация, Ереванск. политехн. ин-т, 1950.
32. Л. И. Антропов и Н. Т. Ваграмян, Ж. физ. химии, 25, 409, 1951.
33. Н. А. Изгарышев и М. Я. Фиошин, Докл. АН СССР, 90, 581, 1953.
34. П. С. Чечель, Восстан. углекислого газа амальгамой натрия, Диссертация. Новочерк. политехн. ин-т, 1957.
35. П. С. Чечель, Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 44, 58, 147, 1957.

ON THE ELECTROLYTIC REDUCTION OF OXALIC ACID.

V. V. Listopadov **and** ***L. I. Antropov*** *(Novorcherkassk)*

Summary

The electrolytic reduction of oxalic acid in sulfuric acid solutions has been investigated on metals (platinum, nickel, cadmium, lead, thallium amalgam and mercury) differing in the values for the hydrogen overvoltage and the zero charge potentials.

The results of polarization measurements may be expressed to a best approximation by the equation:

$$\mathcal{E} = a + b\log j\,(1 + g\, c_R^{\beta}) + b\mathrm{pH}$$

derived on the assumption that the hydrogenating agent is hydrogen ions activated in the discharging process and that the rate of the reduction is determined by the over-all oxalic acid concentration and the pH of the solution.

The electroreduction process has been found to change sharply on passing through the zero point of the metal. The efficiency of the reduction depends upon the value of the cathodic potential shift with respect to the zero point and upon the value and nature of the hydrogen overvoltage for the given metal.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 9

ВУЛКАНИЗАЦИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭБОНИТОВ

А. С. Кузьминский и Л. В. Боркова

В процессе вулканизации формируется трехмерная пространственная руктура эбонитов, которая оказывает решающее влияние на комплекс х ценных технических свойств. В настоящее время нет твердо установившихся взглядов о структуре эбонитов [1—12]. Некоторые исследоваели подвергают сомнению такие кардинальные вопросы, как наличие оперечных химических связей в эбонитах [1—3], что эбонит представяет собой продукт предельного насыщения [11—12].

Экспериментальная часть

В настоящей работе сделана попытка установить зависимость между словиями вулканизации и механическими свойствами эбонитов. В качестве объекта исследования был выбран эбонит на основе дивинил стиольного каучука (СКС-30). Исследование механических свойств эбониов проводилось на различных стадиях вулканизации в широком интерале температур.

Среди многочисленных реакций, протекающих при вулканизации, необходимо выделить те из них, которые ведут к образованию поперечных связей и к внутримолекулярному присоединению серы. За скоростью бразования поперечных связей следили по изменению «равновесного» модуля, так как равновесные напряжения в вулканизатах симбатны числу имических поперечных связей [13].

Опыты проводились на динамометре Поляни при 130° С в воздушной среде. При указанной температуре эбонит находится в эластическом состоянии, межмолекулярное взаимодействие выражено слабо, и, следовательно, быстро достигалось равновесное напряжение.

Образцы эбонитов растягивались на 2—4%, что находится в пределах пропорциональности между напряжением и деформацией. На рис. 1 в качестве примера представлена зависимость напряжения от деформации для эбонита, вулканизованного 1 час при 190°, полученная при температуре 130° С. Расчет значений равновесных модулей производился по формуле [13]:

$$E_\infty = \sigma / \varepsilon,$$

где σ — истинное напряжение при заданной деформации ε; $\sigma = f\lambda$, где f — условное равновесное напряжение, λ — относительная длина или кратность растяжения, E_∞ — равновесный модуль эластичности. Значение f определялось путем экстраполяции линейной части кривых ралаксации напряжения на ось напряжений (рис. 2). Как видно из рисунка, по характеру эти кривые подобны кривым релаксации напряжения в мягких вулканизатах [13—14].

На рис. 3 и 4 представлены кривые изменения равновесных модулей эластичности эбонита в процессе его вулканизации. Кинетика изменения равновесных модулей эбонита описывается кривыми с максимумом. Максимальное значение равновесных модулей, достигаемое в оптимуме вул-

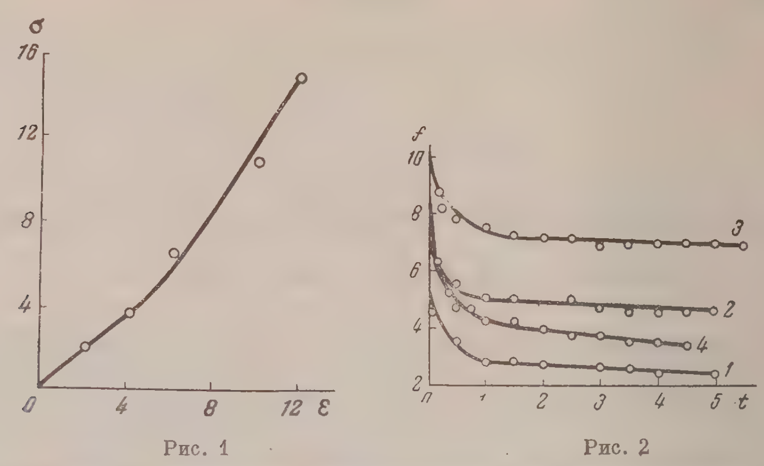


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации для эбонита, вулканизованного 1 ч при 190°. Состав эбонита: СКС —30 — 100 вес. частей, сера — 40 вес. частей. Температура опыта —130°, ε — деформация в%, σ_∞ — равновесное значение напр жения в *кг/см²*

Рис. 2. Кривые релаксации напряжения в эбоните, вулканизованном при 170°. Сост эбонита: СКС — 30 — 100 вес. частей, сера — 40 вес. частей
Эбонит после вулканизации: *1* — 1 час, *2* — 2 часа, *3* — 5 час., *4* — 30 мин., φ — н пряжение в *кг/см²*, *t* — время релаксации в часах

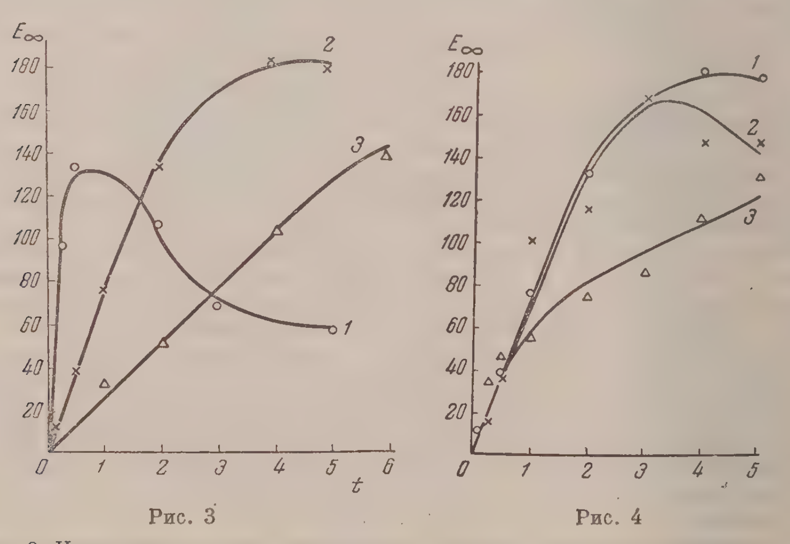


Рис. 3. Изменение величины «равновесного» модуля в процессе вулканизации. Состав эбонита: СКС—30 — 100 вес. частей, сера — 40 вес. частей. Температура вулканизации: *1* — 190°, *2* — 170°, *3* — 150°, E_∞ — «равновесный» модули в *кг/см²*, *t* — время вулканизации в часах

Рис. 4. Изменение величины «равновесного» модуля в процессе вулканизации эбонит при 170°.
Состав эбонита:
1 — СКС — 30 — 100 вес. частей, сера — 40 вес. частей.
2 — СКС — 30 — 100 вес. частей, сера — 50 вес. частей,
3 — СКС — 30 — 100 вес. частей, сера — 30 вес. частей
E_∞— равновесный модуль в *кг/см²*, *t* — время вулканизации в часах

низации, составляет 180 *кг/см²*, тогда как значение равновесных модуй для мягких вулканизатов не превышает 10 *кг/см²*. Приведенные данне указывают на образование в эбоните пространственной сетки, прессходящей по плотности пространственную сетку мягких вулканизатов несколько десятков раз.

Как видно на рис. 5, максимум на кривой изменений равновесных морлей совпадает по времени с максимальным содержанием связанной

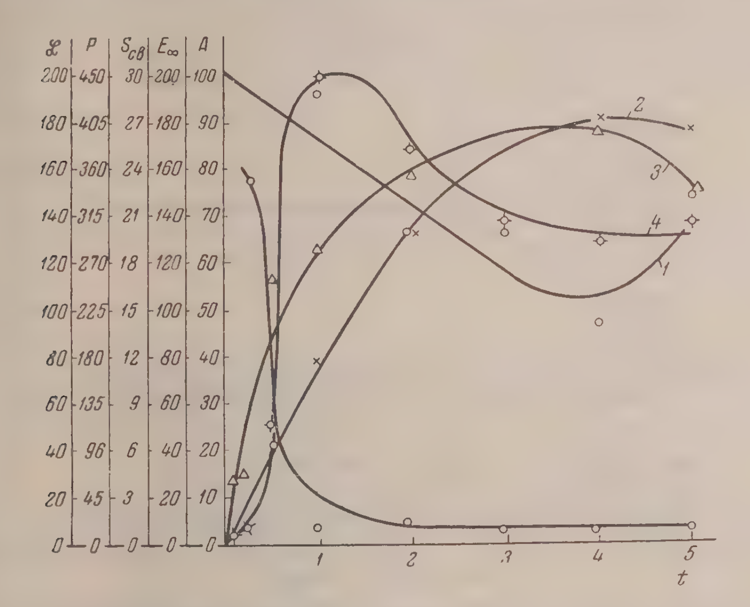


Рис. 5. Изменение структуры и свойств эбонита в процессе вулканизации при 170°. Состав эбонита: СКС — 30 — 100 вес. частей, сера — 40 вес. частей. *1* — Изменение ненасыщенности в %, *2* — изменение «равновесного» модуля, *3* — изменение связанной серы, *4* — изменение прочности, *5* — изменение относительного удлинения. *A* — ненасыщенность эбонита в % от ненасыщенности каучука, $S_{св}$—количество связанной серы в %, E_∞ — равновесный модуль в *кг/см²*, *L*—относительное удлинение в %, *t*—время вулканизации в часах, *P* — прочность в *кг/см²*

серы и минимальной ненасыщенностью полимера. Естественно, что это совпадение не является случайным. Указанные изменения связаны между собой. Характер кривых отражает два противоположно направленных процесса: образование и распад серных связей, формирующих пространственную сетку эбонитов. Распад серных связей, а значит, и разрушение пространственной структуры, происходит тем в большей степени и тем быстрее, чем выше температура. Вследствие этого при температуре вулканизации 190° образуется менее плотная пространственная сетка, чем при более низких температурах вулканизации.

Увеличение дозировки введенной в смесь серы с 40 до 50 вес. частей не оказывает влияния на величину равновесных модулей и характер кинетических кривых. Следует отметить, что растворимость серы в каучуке при 150—190° ниже применявшихся дозировок [15]. Часть серы механически диспергирована в каучуке. По мере связывания серы каучуком раствор пополняется диспергированной серой. Таким образом вулканизация протекает при постоянной концентрации серы, и, следовательно, скорость реакции не зависит от исходной дозировки ее вплоть до снижения концентрации ниже предела растворимости.

О характере серных связей в эбонитах. Хара тер серных связей, образующихся в процессе вулканизации эбонито изучался при помощи радиоактивного изотопа серы S^{35}. Опыты провод лись по методике, принятой в работе [16]. Пластинки эбонита диаметрс 30 *мм* и толщиной 0,3 *мм* как с активной, так и с неактивной серой э страгировались ацетоном для удаления свободной серы, затем склеив лись раствором каучука и прогревались в реакционном сосуде при 140° в атмосфере азота. По изменению активности неактивной пластинки процессе нагревания судили о подвижности серных связей эбонита и следовательно, о степени их сульфидности.

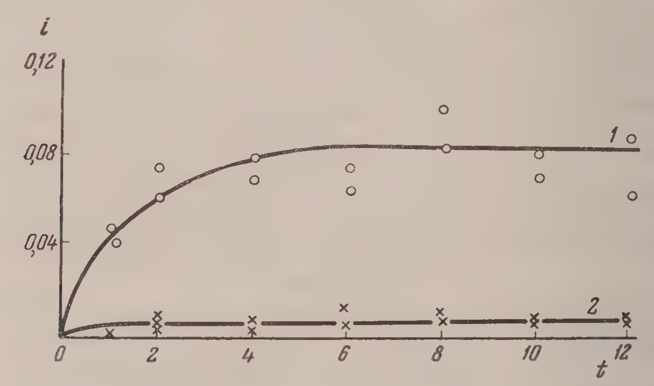


Рис. 6. Подвижность серных связей в эбоните на разных стадиях вулканизации. Температура вулканизации — 170°. Состав эбонита: СКС — 30 — 100 вес. частей, сера —40 вес. частей. Время вулканизации: *1*— 15 мин., *2* — 30 мин., *3* — от 1 часа до 5 час., *t* — время нагревания в часах, *i* — относительная активность

На рис. 6 приведены кривые, характеризующие подвижность серных связей на разных стадиях вулканизации. Как видно из рисунка, в начале процесса образуются полисульфидные связи, которые затем в процессе вулканизации перегруппировываются, при этом понижается степень их сульфидности. Ориентировочный расчет, основанный на измерении плотности сетки и концентрации связанной серы при вулканизации, показывает, что на ранних стадиях процесса образующиеся серные связи включают до 25 атомов серы. В оптимально вулканизованном эбоните полисульфидных связей не обнаружено. Согласно расчету здесь на один узел приходится в среднем 2,6 атома серы. Следовательно, в процессе вулканизации происходит увеличение плотности поперечных связей и одновременное уменьшение степени их сульфидности. Следует полагать, что сера, выделяющаяся при распаде поперечных связей, присоединяется внутримолекулярно, так как образования свободной серы при этом не происходит.

Изменение инфракрасных спектров поглощения эбонитов на разных стадиях процесса в полном согласии с результатами механических исследований показывает, что расход и образование двойных связей в процессе вулканизации являются внешним проявлением образования и распада серных связей (рис. 5).

Структура и механические свойства эбонитов. В мягких резинах формирование трехмерной структуры дает возможность проявиться высокой эластичности материала. Образование же плотной пространственной сетки и значительного количества серных групп и связей внутри молекулярных цепей приводит к уменьшению их гибкости и к резкому возрастанию межмолекулярного взаимодействия в эбонитах. Внешне это проявляется в потере каучуком эластических свойств и пере-

ходе его в стеклообразное состояние. Такое состояние характерно для эбонитов при умеренных температурах (до 60—80° С). При более высоких температурах эбонит приобретает эластические свойства.

Было изучено изменение прочности эбонита в широком диапазоне температур*. Результаты опытов представлены на рис. 7—9. Стрелками на кривых отмечены прочности при температурах стеклования.

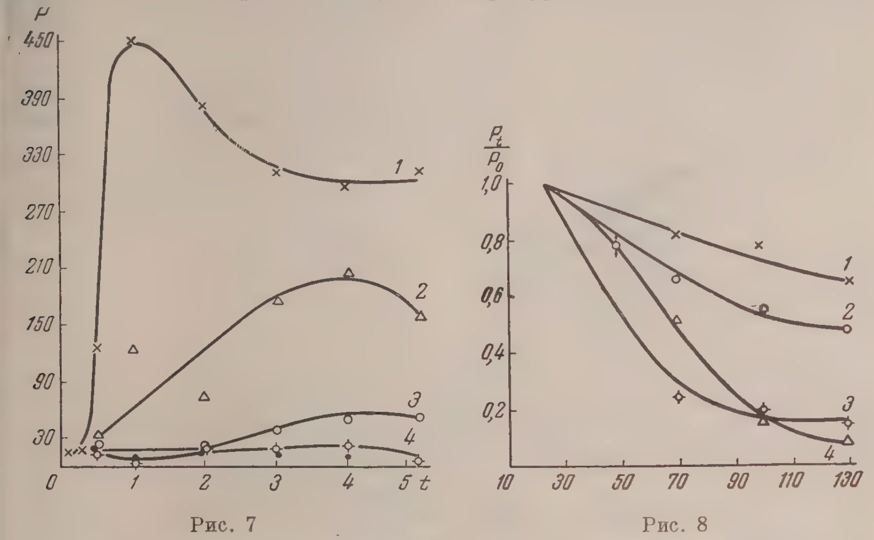


Рис. 7 Рис. 8

Рис. 7. Изменение прочности эбонита в процессе вулканизации при 170°. Состав эбонита: СКС — 30—100 вес. частей, сера — 40 вес. частей. Температура опыта: *1* — 23°, *2* — 70°, *3*—100°, *4* — 130—150°, *P* — прочность в *кг/см²*, *t* — время вулканизации в часах

Рис. 8. Температурная зависимость прочности эбонита, вулканизованного при 150°. Состав эбонита: СКС — 30 — 100 вес. частй, сера — 40 вес. частей. Эбонит после вулканизации: *1* — 1 час, *2* — 2 часа, *3* — 3 часа, *4*— 4 часа, $\frac{P_t}{P_0}$ — отношение прочности при температуре *t* к прочности при 23°, *t* — температура в °С

Как видно на рисунках, с повышением температуры до 100—130° прочность резко падает от 400—450 *кг/см²* до 15—20 *кг/см²*. Наибольшее падение прочности наблюдается при температурах перехода эбонита из стеклообразного в эластическое состояние. На ранних стадиях вулканизации, когда еще число пространственных «сшивок» невелико и соответствует их количеству в мягких резинах, прочность с повышением температуры снижается не более чем в два раза.

Химические связи (углеродные и серные), образующие трехмерную структуру эбонитов, не разрушаются в указанном выше температурном интервале, поэтому снижение прочности эбонита с повышением температуры происходит только в результате уменьшения межмолекулярного взаимодействия.

Следует иметь в виду, что в результате перехода каучука из эластического в стеклообразное состояние изменяется сам механизм разрыва эбонитов. Если при температуре ниже T_g имеет место хрупкий разрыв, то при более высоких температурах проявляется разрыв эластический.

Интересно отметить, что в термоэбонитах, в которых пространственная сетка образуется только углеродными связями и, где сера отсутствует, наблюдается такое же резкое изменение прочности с температурой, как и у серных эбонитов.

* Измерение прочности производилось на динамометре Поляни.

В чем же причины сильного межмолекулярного взаимодействия в эбонитах?

Общим для серных и термоэбонитов является плотная пространственная сетка. Поперечные химические связи не оказывают непосредственно существенного влияния на прочность. Прочность эбонитов при 130° близка к прочности мягких резин и, следовательно, мало зависит от плотности сетки. Значит, поперечные связи могут только косвенно влиять на прочность эбонита, вызывая изменение межмолекулярного взаимодействия.

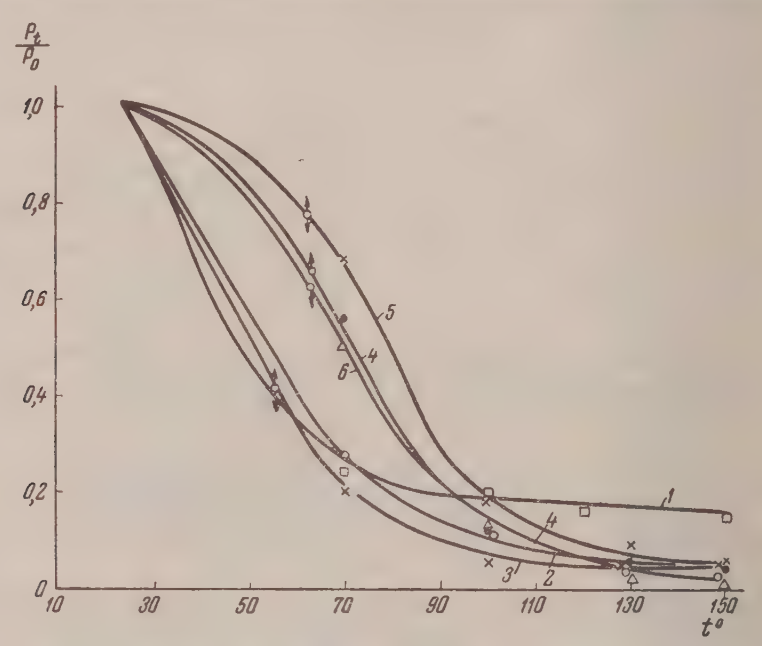


Рис. 9. Температурная зависимость прочности эбонита, вулканизованного при 170°. Состав эбонита: СКС — 30 — 100 вес. частей, сера — 40 вес. частей. Эбонит после вулканизации: *1* — 30 мин., *2* — 1 час, *3* — 2 часа, *4* — 3 часа, *5* — 4 часа, *6* — 5 час., $\frac{P_t}{P_0}$ — отношение прочности при температуре к прочности при 23°, t — температура в °С

Сближение молекулярных цепей в месте образования узла сетки приводит к образованию зоны усиленного межмолекулярного взаимодействия. Естественно, что с увеличением плотности сетки усиливается и межмолекулярное взаимодействие, однако до известного предела. Когда сетка настолько плотна, что зоны усиленного межмолекулярного взаимодействия сближаются, дальнейшее увеличение числа поперечных связей почти не влияет на межмолекулярные силы и, следовательно, на температуру стеклования, прочность и некоторые другие свойства. Действительно, оптимум вулканизации эбонитов по прочности наступает значительно раньше, чем оптимум по изменению равновесного модуля (рис. 5). На рис. 10 представлена зависимость температуры стеклования от величины равновесного модуля. Рис. 10 показывает, что при увеличении равновесного модуля от 0 до 100 *кг/см*² температура стеклования повышается приблизительно от —60 до + 50°С, т. е. на 110°С. При увеличении же модуля от 100 до 180 *кг/см*² температура стеклования повышается от + 50 до +60—+64°С, т. е. только на 10—14°С, при этом на последних стадиях вулканизации температура стеклования не изменяется.

В отдельной серии опытов исследовались термомеханические свойства эбонитов на разных стадиях вулканизации. Сопоставлялись термомеханические кривые термоэбонита и серных эбонитов с кривыми мягкой резины и каучука, на основе которого были изготовлены вулканизаты.

Исследования проводились на весах Каргина в диапазоне температур от —70° до +200° в атмосфере воздуха. Образцы имели форму цилиндров

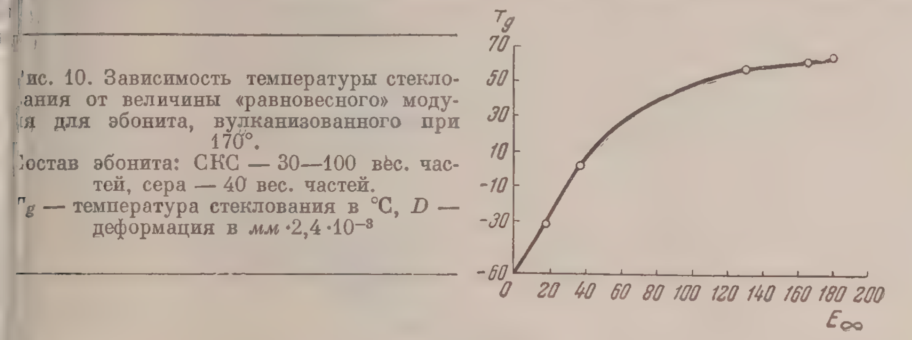


Рис. 10. Зависимость температуры стеклования от величины «равновесного» модуля для эбонита, вулканизованного при 170°.
Состав эбонита: СКС — 30—100 вес. частей, сера — 40 вес. частей.
T_g — температура стеклования в °С, D — деформация в *мм*·2,4·10⁻³

высотою 5 *мм* и диаметром 8 *мм*. Нагрузка для эбонитов составляла 9,5 *кг/см²*, для резины 2 *кг/см²* и для каучука 10 *г/см²*. Перед опытом образцы прогревались при заданной температуре в течение 15 мин. для обеспечения равномерности температурного поля, а затем в течение 10 мин. находились под нагрузкой.

На рис. 11 и 12 представлены результаты термомеханических исследований.

Как уже отмечалось выше, в процессе вулканизации серных эбонитов резко возрастает температура их стеклования (от —40 до 70° С). Температура стеклования эбонитов не зависит от температуры вулканизации и дозировки серы в пределах от 30 до 50 вес. частей на 100 вес. частей каучука. При температурах выше T_g эбонит переходит в эластическое состояние. Однако эластические свойства здесь слабо выражены и не идут ни в какое сравнение с эластичностью мягких резин. Относительное удлинение при разрыве эбонитов в эластическом состоянии не превышает 10%.

Стеклование эбонитов, происходящее в результате химического превращения каучукового углеводорода при вулканизации (назовем его условно «химическим» стеклованием), отличается от физического стеклования при замораживании мягких резин тем, что второе полностью обратимо. С повышением температуры выше T_g резина возвращается в исходное высокоэластическое состояние. Как показано на рис. 11 и 12, термомеханические кривые серных эбонитов при температурах 150—170° обнаруживают второй перегиб. Для линейных полимеров этот перегиб соответствует переходу в вязко-текучее состояние (17). Естественно, что течение в эбонитах может проявляться только в результате частичного или полного разрушения их тремерной структуры.

Необходимо отметить, что течение при высоких температурах является специфической особенностью только серных эбонитов. Совершенно иная картина наблюдается при нагревании термоэбонитов, каучуков и резин. В термоэбоните и особенно в каучуке и резине при соответствующих температурах развивается интенсивное структурирование (рис. 12).

Почему же серный эбонит так резко отличается от других исследованных материалов?

При помощи различных независимых методов (механических, химических и оптических) мы обнаружили распад серных связей в эбонитах и проследили за некоторыми явлениями, вызываемыми этим распадом. Если при 130° распадаются только полисульфидные связи, характеризую-

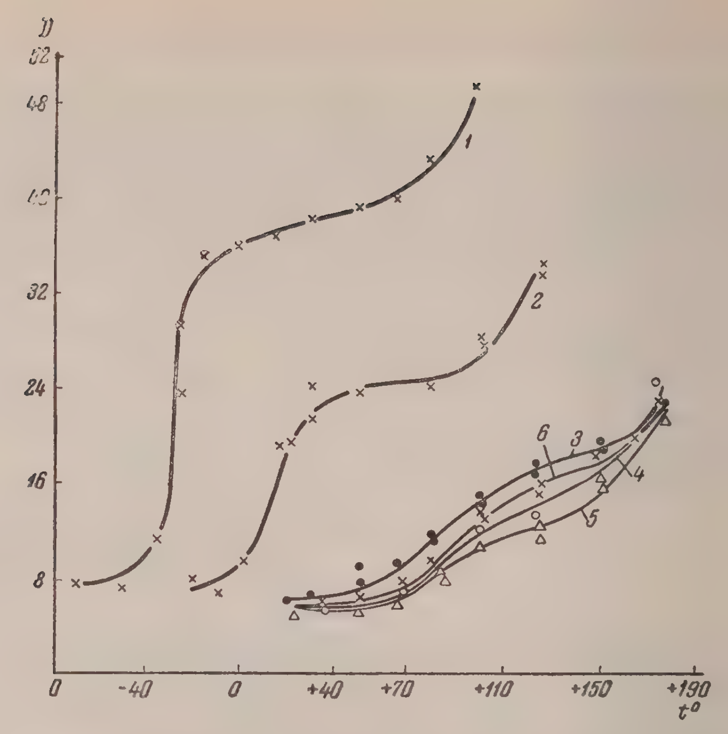


Рис. 11. Термомеханические свойства эбонитов на разных стадиях вулканизации при 170°. Состав эбонита: СКС—30—100 вес. частей, сера — 40 вес. частей.
Эбонит после вулканизации: *1* — 15 мин., *2* — 30 мин., *3* — 2 часа, *4* — 3 часа, *5* — 4 часа, *6* — 5 часов, *D* — деформация сжатия в *мм* $\cdot 2{,}4 \cdot 10^{-3}$, *t* — температура в °С

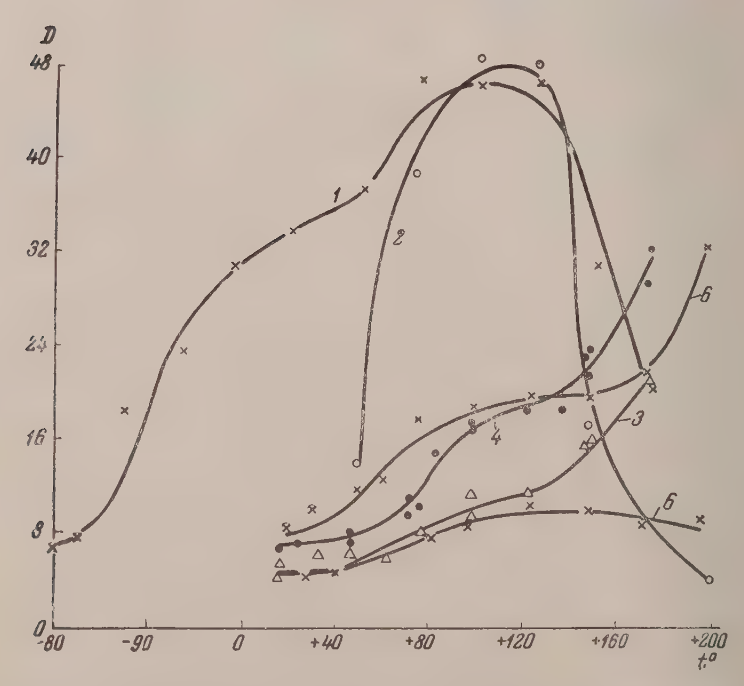


Рис. 12. Термомеханические свойства оптимально вулканизованных эбонитов, термоэбонита, каучука и резины: *1* — резина, *2* — каучук, *3* — эбонит состава: СКС — 30—100 вес. частей, сера — 40 вес. частей, *4* — эбонит состава: СКС — 30—100 вес. частей, сера — 50 вес. частей, *5* — эбонит состава: СКС — 30—100 вес. частей, сера—30 вес. частей, *6* — термоэбонит.

щиеся энергией 27,5 *ккал/моль*, то при 150—170 уже подвержены распаду более прочные (моно- и дисульфидные) связи, содержащиеся в оптимально вулканизованных эбонитах. Энергия этих связей составляет 54,5 *ккал/моль*. Для распада углеродных связей, образующих трехмерную сетку термоэбонитов, требуется еще более высокая температура, так как их энергия достигает 62,7 *ккал/моль*. Однако при 150—170° и более высоких температурах в молекулярных цепях каучука могут образовываться свободные радикалы в результате отрыва подвижного водорода в α-метиленовых группах или раскрытия двойных связей. Эти радикалы и обусловливают структурирование в термоэбонитах, каучуках и резинах. В серных же эбонитах термическое структурирование подавляется ингибирующим действием серы, выделяющейся при распаде серных связей.

Такое действие серы показано одним из нас на многочисленных примерах [18—19].

В заключение авторы выражают глубокую благодарность академику В. А. Каргину за ценные указания при обсуждении результатов настоящей работы.

Выводы

1. Исследовано изменение механических свойств эбонитов в процессе вулканизации при различных условиях.

2. Установлено, что в процессе вулканизации эбонита проявляются две конкурирующие тенденции: образование и распад поперечных серных связей. Чем выше температура вулканизации, тем в большей степени преобладает распад связей.

3. Показано, что на ранних стадиях вулканизации эбонитов образуются полисульфидные связи. В процессе дальнейшей вулканизации в результате распада связей, степень их сульфидности уменьшается и в оптимально вулканизованном эбоните сохраняются только моно- и дисульфиды.

4. Установлено, что в результате образования плотной пространственной сетки в эбонитах резко возрастают силы межмолекулярного взаимодействия, что внешне проявляется в переходе материала из высокоэластического в стеклообразное состояние.

5. Показано, что при температурах 150—170° С проявляется течение эбонита под нагрузкой вследствие распада серных связей, образующих его пространственную структуру. Течение является специфическим свойством только серных эбонитов.

6. Установлено, что при температурах 150—170° С в термоэбонитах, резинах и каучуках развивается интенсивное пространственное структурирование.

Структурирование в серных эбонитах не может проявиться вследствие ингибирующего действия серы, выделяющейся при распаде серных связей.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности
Москва

Поступила
16.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Кошелев, Технология резины, Госхимиздат, 1951.
2. Б. А. Догадкин, Физика и химия каучука, Госхимиздат, 1947.
3. T. Midgley, Industr. and Engng. Chem., 34, 891, 1942.
4. Г. И. Гуревич и П. П. Кобеко, Каучук и резина, №. 10, стр. 22, 1939.
5. Т. Алфей, Механические свойства высокополимеров, ИИЛ, Москва, 1952.
6. Б. А. Догадкин и М. М. Резниковский, Успехи химии, 24, 801, 1955.
7. В. И. Генгринович, Коллоидн. ж., 17, 1955.
8. M. L. Selker and A. R. Kemp. Rubber Chem. and Technol., № 1, 8, 1949.
9. Г. А. Блох и А. Ф. Чуприна, Докл. АН СССР, 99, 757, 1954.

10. E. A. Hauser and M. C. Cze. J. Phys. Chem., 46, 118, 1942.
11. N. Sheppard and G. B. M. Sutherland, Rubber Chem. and Technol., 19, 66, 1946.
12. N. Sheppard and G. B. M. Sutherland. Rubber Chem. and Technol., 21, № 4, 1948, 799.
13. Л. А. Вишницкая, Труды НИИ резиновой промышленности, сб. № 1, стр. 53, 1954.
14. Б. А. Догадкин и З. Н. Тарасова. Докл. АН СССР, 85, 1069, 1952.
15. С. Е. Бреслер, В. И. Прядилова и В. Я. Хайнман. Ж. техн. физики, 24, 877, 1954.
16. Н. Н. Тихомирова и А. С. Кузьминский. Ж. физ. химии, 29, 1278, 1955.
17. В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 62, 230, 1948.
18. А. С. Кузьминский, Т. С. Никитина, В. Л. Карпов, Атомная энергия, № 3, 137, 1956.
19. А. С. Кузьминский и Н. Н. Лежнев. Докл. АН СССР, 83, 111, 1952.

THE VULCANIZATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF EBONITES

***A. S. Kuzminsky* and *L. V. Borkova* (*Moscow*)**

Summary

An investigation has been made into the changes in the mechanical properties of ebonites (strength, «equilibrium» modulus, relaxation rate, thermodynamic properties) during the vulcanization process under different conditions. Two competing tendencies have been revealed, namely, the formation and the rupture of cross linkages. The higher the vulcanization temperature is, the greater is the manifestation of bond rupture.

It has been shown that in the early stages of vulcanization of the ebonites polysulfide bonds are formed. On further vulcanization, owing to bond rupture, the sulfide chains decrease in length so that at optimal vulcanization only mono and disulfides remain.

Owing to the formation of a densely packed three-dimensional network there has been found to be an increase in energy of molecular interaction as manifested outwardly in the transition of the material from the high elastic to the brittle state.

At temperatures 150—170° C the ebonite has been shown to flow under load, owing to rupture of the sulfur linkages forming its three-dimensional structure. The flow is a specific property of sulfur ebonites. Thermoebonites, rubbers and rubber hydrocarbons have been shown to vigorously structurize at these temperatures. Structuration of sulfur ebonites cannot take place owing to the inhibiting action of the sulfur liberated on the rupture of the sulfur links.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

К МЕТОДАМ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ СМЕСЕЙ ПРИ ИЗБЫТКЕ КИСЛОРОДА

П. Г. Маслов

Существуют различные методы расчета процессов горения смесей [1—16]. Из них наиболее эффективными являются методы Я. Б. Зельдовича и А. И. Поларного [1,2], А. П. Ваничева [16,10], Г. Фелинга и Т. Лессера [12]. Однако практические расчеты процессов горения по методам [1, 2, 10, 16] во многих случаях являются весьма трудоемкими. При относительной простоте всех выкладок, метод [12], во-первых, практически пригоден и несложен лишь при небольших степенях превращения, во-вторых, дает лишь ориентировочный равновесный состав продуктов горения: ошибки расчета могут достигать 10—15%.

Вместе с тем методы расчета тепловых процессов при высоких температурах весьма важны в самых различных областях техники: химической термодинамике, реактивной технике, металлургии и др. [1—16]. Ясно, что развитие более простых методов расчета процессов горения представляет самостоятельный интерес. В связи с этим автор совместно со своими сотрудниками сделали попытку дальнейшего совершенствования методов расчета тепловых процессов [13—15].

Ниже излагается метод расчета тепловых процессов горения смесей с избытком кислорода, который, с нашей точки зрения, является несколько более простым, чем известные в литературе [1—16]. Метод рассматривается применительно к смесям, содержащим атомы углерода, водорода, кислорода и азота. В соответствии с доказательством Я. Б. Зельдовича [2], все одиннадцать компонентов равновесной смеси после сгорания, т. е. CO_2; CO; H_2O; H_2; OH; H; O_2; O; N_2; NO; N, однозначно находятся по закону сохранения вещества и закону действующих масс. Так как у нас смесь содержит четыре химических элемента, то при заданных температуре T и давлении p или объеме V, для определения равновесного состава имеются четыре уравнения материального баланса:

$$[m]_C = m_{CO_2} + m_{CO}; \quad [m]_H = 2m_{H_2O} + 2m_{H_2} + m_{OH} + m_H;$$
$$[m]_O = m_{H_2O} + m_{OH} + 2m_{CO_2} + m_{CO} + 2m_{O_2} + m_O + m_{NO}; \qquad (1)$$
$$[m]_N = 2m_{N_2} + m_{NO} + m_N,$$

и семь уравнений для констант равновесия, вытекающих из закона действующих масс; ниже учитываются следующие уравнения диссоциации:

$$CO_2 \rightleftarrows CO + \frac{1}{2}O_2, \quad \delta^{-0.5} K_1 = \frac{m_{CO} m_{O_2}^{0.5}}{m_{CO_2}}; \qquad (2)$$

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + \frac{1}{2}O_2, \quad \delta^{-0.5} K_2 = \frac{m_{H_2} m_{O_2}^{0.5}}{m_{H_2O}}; \qquad (3)$$

$$H_2O \rightleftarrows OH + \frac{1}{2}H_2, \quad \delta^{-0.5} K_3 = \frac{m_{OH} m_{H_2}^{0.5}}{m_{H_2O}}; \qquad (4)$$

$$H_2 \rightleftarrows 2H, \quad \delta^{-0.5} K_4^{0.5} = \frac{m_H}{m_{H_2}^{0.5}}; \ (5) \quad O_2 \rightleftarrows 2O, \ \delta^{-0.5} K_5^{0.5} = \frac{m_O}{m_{O_2}^{0.5}}; \qquad (6)$$

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO, \quad K_6 = \frac{m_{NO}}{m_{N_2}^{0.5} m_{O_2}^{0.5}}; \ (7) \quad N_2 \rightleftarrows 2N, \ \delta^{-0.5} K_7^{0.5} = \frac{m_N}{m_{N_2}^{0.5}}. \qquad (8)$$

В соотношениях (1) — (8) $[m]_X$ — число атомов или *г-атомов* X = C, H, N, O; m_i — количество молей i-й компоненты в смеси, K_j — кон-

станты химического равновесия, соответствующих реакций диссоциации; наконец,

$$\delta = \frac{p_0 T}{T_0 \Sigma} \quad \text{при} \quad V = \text{const} \tag{9}$$

или

$$\delta = \frac{p}{\Sigma'} \quad \text{при} \quad p = \text{const}, \tag{10}$$

где, в свою очередь, T_0 и T — температура до сгорания и после сгорания в абсолютной шкале, p_0, p — давление до сгорания и после сгорания, Σ и Σ' — общее количество молей в равновесной смеси до и после сгорания, соответственно.

Общее число молей в равновесной смеси после сгорания удобнее выразить в форме

$$\Sigma' = \Sigma m_i, \tag{11}$$

где i равно числу разновидностей компонентов в равновесной смеси после сгорания.

Обозначим степени превращения компонентов* CO_2, H_2O, H_2, O_2 по уравнениям (2)—(6) через x, y, z и γ и азота N_2 по уравнениям (7), (8) через σ, ξ.

Как вытекает из опыта и теоретических расчетов [6,17], при избытке кислорода диссоциация паров воды H_2O происходит главным образом по уравнению (4). Вместе с тем образовавшийся при этом водород в значительной мере сгорает с кислородом в воду по уравнению (3) и частично диссоциирует на атомы по уравнению (5). По этой причине степень превращения $z \gg y$ и число молей водорода H_2 в равновесной смеси будет много меньше числа молей OH и H_2O, т. е. $m_{H_2} \ll m_{H_2O}$; $m_{H_2} \ll m_{OH}$. Далее, с учетом уравнений (3), (4), число молей водяных паров H_2O определяется выражением:

$$m_{H_2O} = n_2(1 - y - z) = n_2 - n_2 y - n_2 z = n_2 - 0{,}5 n_2 (2y + z) - 0{,}5 n_2 z \tag{12}$$

или

$$m_{H_2O} \approx n_2 - m_{H_2} - 0{,}5 m_{OH}. \tag{13}$$

В соотношении (12) и всюду ниже n_2, n_1, n'' — число молей H_2O, CO_2 и O_2; т. е. продуктов сгорания смеси при низкой температуре 25° C и исходном давлении p_0, полученные на 1 *кг* исходной смеси; m_{OH} и m_{H_2} — искомое количество молей OH и H_2 в равновесной смеси после сгорания на 1 *кг* смеси; в равенстве (13) $m_{H_2} = 0{,}5 n_2 (2y + z)(1 - u)$ мы заменили на $m_{H_2} = 0{,}5 n_2 (2y + z)$, что при избытке кислорода не должно сколько-нибудь существенно сказаться на величине m_{H_2O}.

С учетом соотношения (13) уравнения (2) и (4) для констант равновесия можно решить относительно m_{H_2} и m_{OH}, соответственно, а именно

$$m_{H_2}^{(n)} = \frac{[n_2 - 0{,}5 m_{OH}^{(n)}}{1 + \alpha_{1_{n-1}}}; \tag{14}$$

и

$$m_{OH}^{(n)} = \frac{n_2 - m_{H_2}^{(n-1)}}{0{,}5 + \alpha_2}, \tag{15}$$

причем

$$\alpha_1 = \frac{m_{O_2}^{0,5}}{\delta^{-0,5} K_2} \tag{16}$$

$$\alpha_2 = \frac{[m_{H_2}^{(n)}]^{0,5}}{\delta^{-0,5} K_3}. \tag{17}$$

---

* Под степенью превращения какого-либо компонента понимается отношение числа его молей, диссоциированных по данному уравнению, к общему количеству его молей до диссоциации.

Кроме того, деля почленно уравнение (4) на (3), легко получить выражение для константы $K_в$ водяного газа в форме

$$K_в = \frac{m_{CO_2} m_{H_2}}{m_{CO} m_{H_2O}} = \frac{n_1(1-x)}{n_1 x} \frac{m_{H_2}}{m_{H_2O}}, \qquad (18)$$

где $m_{CO_2} = n_1(1-x)$ и $m_{CO} = n_1 x$ — число молей CO_2 и CO в конечной равновесной смеси после сгорания. Из равенства (18) для степени превращения x находим формулу

$$x = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + K_в m_{H_2O}}; \qquad (19)$$

таким образом, зная x, можно определить число молей CO_2 и CO в равновесной конечной смеси после сгорания, т. е.

$$m_{CO} = n_1 x \qquad (20)$$

и

$$m_{CO_2} = n_1(1-x) = n_1 - m_{CO}. \qquad (20')$$

Наконец, комбинируя (2) и (6), можно выразить степень превращения γ O_2 через x, а именно

$$\gamma' = \frac{1}{1 + 2K_5^{-0,5} K_1 \dfrac{1-x}{x}}. \qquad (21)$$

Далее, как нетрудно показать, степени превращения σ и ξ легко выразить через степень превращения x следующим образом

$$\sigma = \frac{\left\{1 + \dfrac{16 n_0 \delta}{K_6 K_1^2}\left[\dfrac{n' + n_1 x}{n_1(1-x)}\right]^2\right\}^{0,5} - 1}{\dfrac{8 n_0 \delta}{K_6 K_1^2}\left[\dfrac{n' + n_1 x}{n_1(1-x)}\right]^2} \qquad (22)$$

и

$$\xi = \frac{\left[1 + \dfrac{16 n_0 \delta (1-\sigma)}{K_7}\right]^{0,5} - 1}{\dfrac{8 \delta n_0 (1-\sigma)}{K_7}}, \qquad (23)$$

и, в частности, при $n' = 0$ (n' — число молей CO при 25° C и p_0)

$$\sigma = \frac{\left\{1 + \dfrac{16 n_0 \delta}{K_6 K_1^2}\left[\dfrac{x}{1-x}\right]^2\right\}^{0,5} - 1}{\dfrac{8 n_0 \delta}{K_6 K_1^2}\left[\dfrac{x}{1-x}\right]^2}. \qquad (24)$$

Зная σ, ξ и γ', легко определить число молей окиси азота m_{NO}, атомного азота m_N, молекулярного азота m_{N_2} и кислорода O по формулам, вытекающим из уравнений (6), (7) и (8), а именно

$$m_{NO} = 2n_0\sigma; \qquad (25)$$

$$m_N = 2n_0(1-\sigma)\xi; \qquad (26)$$

$$m_O \approx 2m_{O_2}\gamma'. \qquad (27)$$

Отсюда по уравнению материального баланса (1) для кислорода O_2 и азота N_2

$$m_{O_2} = 0,5\{[m]_O - m'_{H_2O} - m_{OH}^{(n)} - m'_O - m_{NO} - 2m'_{CO_2} - m'_{CO}\} \qquad (28)$$

и

$$m_{N_2} = 0,5(2n_0 - m_{NO} - m_N). \qquad (29)$$

Наконец, по уравнению (5), находим число молей атомного водорода

$$m_{\mathrm{H}} = \delta^{-0,5} K_6^{0,5} [m_{\mathrm{H}_2}^{n}]^{0,5}. \qquad (3$$

Если обнаружится, что первое приближение для молекулярного кисл рода m'_{O_2} несколько отличается от исходного числа молей кислорода n то весь процесс надо повторить еще раз и т. д., пока не окажетс что $m_{\mathrm{O}_2}^{(n)} = m_{\mathrm{O}_2}^{(n-1)}$. Следует обратить внимание, что при температура $T \leqslant 3000°$ К и $\alpha \geqslant 1,05$ достаточно ограничиться первым приближение при $T > 3000°$ К необходимо искать второе и в ряде случаев (пр $\alpha = 1,05 - 1,5$) третье приближение.

Итак, из вышеизложенного вытекает следующий порядок расчет При низкой температуре T_0 сгоревшая смесь содержит (в расчете н 1 *кг* смеси) n_1 молей CO_2, n_2 молей H_2O, n'' молей кислорода O_2 и n_0 моле азота. Задавшись предполагаемой искомой температурой T, из табли находим значения для соответствующих констант равновесия. Приня в качестве нулевого приближения число молей кислорода n'' и воды n по формулам:

$$\alpha_1^0 = \frac{n''}{\delta^{-0,5} K_2} \qquad (31$$

и

$$m_{\mathrm{H}_2}^0 \approx \frac{n_2}{1 + \alpha_1^0}, \qquad (32$$

определяем нулевое приближение для числа молей водорода H_2 в конеч ной равновесной смеси при искомой температуре T; затем по формула (17) и (15) находим первое приближение для числа молей OH, т е m'_{OH}; найденную величину, снова подставляя в соотношение (14), опреде ляем первое приближение для числа молей водорода, а именно:

$$m'_{\mathrm{H}_2} = \frac{n_2 - 0,5 m'_{\mathrm{OH}}}{1 + \alpha^{\circ}_1}; \qquad (33)$$

далее по формуле (17) вычисляем первое приближение для α_2, т. е.

$$\alpha'_2 = \frac{[m'_{\mathrm{H}_2}]^{0,5}}{\delta^{-0,5} K_3} \qquad (34)$$

и второе приближение для m'_{OH}, или

$$m''_{\mathrm{OH}} = \frac{n_2 - m'_{\mathrm{H}_2}}{0,5 + \alpha'_2} \qquad (35)$$

и т. д., пока $m_{\mathrm{H}_2}^{(n)} \approx m_{\mathrm{H}_2}^{(n-1)}$ и $m_{\mathrm{OH}}^{(n)} \approx m_{\mathrm{OH}}^{n-1}$ с достаточно хорошей точностью. После этого по выражению (13) вычисляем число молей H_2O, а именно:

$$m'_{\mathrm{H}_2\mathrm{O}} \approx n_2 - m_{\mathrm{H}_2}^{(n)} - 0,5 m_{\mathrm{OH}}^{(n)}. \qquad (36)$$

Затем по формуле (19) определяем x и по (20) и (20′) — первые приближения для числа молей CO и CO_2. Аналогично, по соотношениям (21) и (22) или (24) и (23), вычисляем степени превращения γ', σ и ξ. Наконец по формулам (25), (27) находим первые приближения для числа молей окиси азота m_{NO} атомного кислорода и азота m_{O} и m_{N}. После этого по уравнениям (28) и (29) материального баланса определяем число молей m_{O_2} и m_{N_2} кислорода и азота и, наконец, по соотношению (30) числа молей атомарного водорода m_{H}.

Если расчет равновесного состава смеси ведется при постоянном бъеме, то при $T \leqslant 2800°$ K и $\alpha \geqslant 1{,}05$, или при $T \leqslant 3000°$ и $\alpha \geqslant 1{,}1$ а этом расчет равновесного состава при избранной температуре T можно читать законченным: первые приближения практически точно совпадают истинными величинами. При $T > 3000°$ K весь расчет, по-видимому, ледует повторить еще раз при m'_{O_2}; для этого, подставив m'_{O_2} в (31) вместо n'', находим α'_1 и по формуле

$$m''_{H_2} = \frac{n_2 - 0{,}5m^{(n)}_{OH}}{1 + \alpha'_1}, \tag{14'}$$

новое значение для H_2 и т. д., пока не определится m''_{O_2}; если $m''_{O_2} \approx m'_{O_2}$; то на этом вычисления заканчиваются; вторые приближения для числа молей компонентов можно принять за искомые.

В случае расчета равновесного состава при постоянном давлении порядок вычислений будет немного иной: после нахождения первых приближений для числа молей компонент равновесной смеси по соотношению (11) надо определить первое приближение для общего числа молей равновесной смеси после сгорания, а именно

$$\sum\nolimits'_1 = m^{(n)}_{H_2} + m^{(n)}_{OH} + m'_{H_2O} + m'_{CO} + m'_{CO_2} + \\ + m'_{O} + m'_{O_2} + m'_{NO} + m'_{N_2} + m'_{N} + m'_{H}. \tag{37}$$

Если окажется, что $\Sigma'_1 \neq \Sigma'$, то по формуле (37) следует вычислить новое значение δ и весь процесс вычислений следует повторить снова и т. д., пока $\Sigma_{(n)} \approx \Sigma_{(n-1)}$ и $m^{(n)}_{O_2} \approx m^{(n-1)}_{O_2}$.

Описанный метод расчета равновесного состава смеси после сгорания с избытком кислорода обладает значительными преимуществами в сравнении с существующими наиболее эффективными методами, например в сравнении с методами, описанными в [10]. Это иллюстрируется на примере, приведенном в [10], где требуется вычислить состав продуктов сгорания метано-кислородной смеси при постоянном объеме, если $\alpha = 6$, $p_0 = 1$, $T_0 = 298{,}16°$ K, считая искомую температуру $T = 2400°$ K. Наш расчет выполнен на 1 *кг* смеси с точностью до четвертого знака после запятой.

Применительно к этому случаю расчетные равенства запишутся проще, а именно:

$$\alpha_1 = m^{0,5}_{O_2} / 0{,}007818; \tag{38}$$

$$m^{(n)}_{H_2} = (5 - 0{,}5m^{(n)}_{OH}) / (1 + \alpha_1); \tag{39}$$

$$\alpha_2 = [m^{(n)}_{H_2}]^{0,5} / 0{,}012974; \tag{40}$$

$$m^{(n)}_{OH} = (5 - m^{(n)}_{H_2}) / (0{,}5 + \alpha_2); \tag{41}$$

$$m_{H_2O} = 5 - m^{(n)}_{H_2} - 0{,}5m^{(n)}_{OH}; \tag{42}$$

$$x = m^{(n)}_{H_2} / (m^{(n)}_{H_2} + 0{,}173m'_{H_2O}); \tag{43}$$

$$m'_{CO} = 2{,}5x; \tag{44}$$

$$m'_{CO_2} = 2{,}5(1 - x); \tag{45}$$

$$\gamma' = 1 / \left(1 + 4{,}922336 \frac{1 - x}{x}\right); \tag{46}$$

$$m'_{O} \cong 50\gamma'; \tag{47}$$

$$m'_{O_2} = 0{,}5(60 - m'_{H_2O} - m^{(n)}_{OH} - m'_{O} - 2m'_{CO_2} - m'_{CO}); \tag{48}$$

$$m'_{H} = 0{,}035571\,[m^{(n)}_{H_2}]^{0,5}. \tag{49}$$

Таблица 1

Сравнение итогов расчета равновесного состава после сгорания, найденных нашим методом и методом, описанным в [10]

Равновесный состав в парциальн. давлен.	2400° K								3600° K		
	α = 6		α = 1,5		α = 1,1		α=1,05		α = 6		Разница
	Методом автора	Методом, опис. в [10]	Методом автора	Методом, опис. в [10]	Методом автора	Методом, опис. в [10]	Методом автора	Методом, опис. в [10]	Методом автора	Методом, опис. в [10]	
p_{H_2}	0,002	0,002	0,0102	0,0117	0,027	0,030	0,039	0,037	0,073	0,068	+0,005
p_{OH}	0,175	0,175	0,178	0,180	0,193	0,184	0,166	0,170	1,913	1,860	+0,053
p_{H_2O}	1,149	1,149	3,896	3,922	4,907	4,908	5,071	5,069	0,828	0,790	+0,038
p_{CO}	0,006	0,006	0,030	0,034	0,077	0,085	0,110	0,105	0,402	0,403	−0,001
p_{CO_2}	0,614	0,614	1,982	1,978	2,438	2,430	2,487	2,492	0,527	0,526	+0,001
p_{O_2}	6,140	6,141	1,967	1,985	0,504	0,412	0,290	0,287	8,094	8,176	−0,082
p_O	0,023	0,023	0,012	0,012	0,006	0,006	0,005	0,005	1,907	1,874	+0,033
p_H	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,209	0,202	+0,007
Общее число элемент. операций	34	68	34	102	34	90	34	60	120	370	

В качестве нулевого приближения для числа молей кислорода O_2 ·ерется $n'' = 25$, откуда по формулам (31) и (32) для нулевых прибли-кений для α_1, m_{H_2} легко найти значения $\alpha_1^0 = 639{,}5497$ и $m_{H_2}^0 = 0{,}007806$, оответственно. Затем последовательными приближениями по формулам 34), (41) и (39) находим предельные величины для m_{H_2} и m_{OH}, т. е. $m_{H_2}^{(n)}$ и $m_{OH}^{(n)}$; остальные вычисления понятны из таблицы.

В таблице приведены также итоги расчета указанной задачи при дру-их условиях.

Из таблицы следует, что при идентичных результатах предложенный ыше метод требует существенно меньшего времени для расчета.

Преимущества описанного метода особенно очевидны при сильной иссоциации продуктов сгорания. При этом он проще методов, описан-ых в [10,12,16] при сравнительно удовлетворительной точности расчетов.

Предложенный метод расчета равновесного состава описан примени-ельно к четырем химическим элементам C, H, O и N; однако он пригоден для сгорания смесей, содержащих большее число химических элемен-ов. Правда, расчетные формулы будут более сложными, что несколько сложнит весь процесс расчета. Вместо кислорода может быть и другой кислитель.

Выводы

1. Предложен эффективный метод расчета равновесного состава про-уктов сгорания при избытке кислорода. Метод пригоден по крайней ере до 3500° K и $\alpha \geqslant 1{,}05$.

2. Метод значительно проще существующих наиболее эффективных етодов, например в [1—16].

Военно-механический институт
Ленинград

Поступила
28.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович и А. И. Полярный. Расчет тепловых процессов при высокой температуре, Бюро новой техники, М., 1947.
2. Я. Б. Зельдович, Ж. физ. химии, 11, 685, 1938;
3. Ф. Л. Якайтис, Расчет реактивных двигателей по энтропийным диаграммам, Реактивное движение, Сборник № 2, 62, 1936.
4. B. Lewis a. G. Elbe, J. Amer. Chem. Soc., 55, 504, 511, 1933.
5. B. Lewis a. G. Elbe, J. Chem. Phys., 2, 659, 1934; 3, 63, 1935.
6. B. Lewis, a. G. Elbe, Combustion, Flames and Explosion of Gases, 1951.
7. K. Wohl, G. Elbe, Z. phys. Chem., B5, 241, 1929.
8. Р. Веннер, Термические расчеты, ИИЛ, М., 1950.
9. В. Йост, Взрывы и горение в газах, ИИЛ, М., 1952.
10. А. М. Гурвич и Ю. Х. Шаулов, Термодинамические исследования методом взрыва и расчеты процессов горения, Изд-во МГУ, 1955, стр. 85.
11. П. Е. Винтерниц, Вопросы горения, Сборник переводов статей, 2, 176 1953.
12. Г. Фелинг и Т. Лесер, Вопросы горения, Сборник переводов статей, 2, 193, 1953.
13. П. Г. Маслов, Ю. П. Маслов, Ж. физ. химии, 30, 2444, 1956.
14. П. Г. Маслов, А. А. Клочихин, Ж. физ. химии, 31, 181, 1957.
15. П. Г. Маслов. Ж. физ. химии, 31, 1063, 1957.
16. А. П. Ваничев, Термодинамический расчет горения и истечения в области высоких температур, Бюро новой техники, М., 1957.
17. В. Н. Кондратьев, Свободный гидроксил, ОНТИ, М.—Л., 1939.

A CONTRIBUTION TO METHODS FOR CALCULATING THE EQUILIBRIUM COMPOSITION OF COMBUSTION PRODUCTS OF MIXTURES WITH EXCESS OXYGEN

P. G. Maslov (Leningrad)

Summary

An effective method for calculating the equilibrium composition of products of ombustion with excess oxygen has been proposed. The method is valid at least up to 00° K and $\alpha \geqslant 1.05$.

The method is much simpler than the most effective of the existing methods, for stance, /1—16/.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

О ПАССИВНОСТИ ЖЕЛЕЗА В ГОРЯЧИХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ

А. М. Сухотин и К. М. Карташова

Процессы пассивирования и активирования железа в щелочных ра творах неоднократно исследовались. Наиболее полные и детальные да ные были получены В. В. Лосевым и Б. Н. Кабановым для раствор 10 N NaOH при 80° [1]. Как следует из работы [1], во всей области с ществования пассивного железа оно переходит в раствор в виде ион $Fe_2O_4^{2}$. В области потенциалов 0,4—0,1 V происходит активирование элек рода, причем фазовая окисная пленка исчезает. На потенциалы и скор сти всех процессов оказывает значительое влияние концентрация ион двух- и трехвалентного железа в растворе.

В предыдущей работе [2] нами было высказано предположение, ч вещество пассивирующей пленки, образующейся на железе в кислых ра творах, по своему составу и электрохимическим свойствам чрезвыча но близко к магнитной окиси железа. Нам кажется, что, распространя эти представления на горячие растворы щелочи, можно объяснить в характерные особенности поведения железного электрода в этой сред.

Предположения о пассивирующем действии слоя Fe_3O_4 на желе в щелочных растворах высказывались уже давно (см. [1]). Они опиралис на представления о механическом блокирующем действии толстой фаз вой пленки окисла. Эти представления были подвергнуты справедливо критике В. В. Лосевым и Б. Н. Кабановым.

По нашему мнению, пассивность обусловлена не этим окисным слое а тончайшей магнетитовой пленкой, прилегающей непосредственно к п верхности металла. Подтверждение своей точки зрения мы попыталис получить, сопоставляя электрохимическое поведение магнетитового железного электродов.

Экспериментальная часть

Были изучены процессы электрохимического восстановления и окисления магн тита в 10 N NaOH при 80° С. Стеклянная ячейка помещалась в воздушный термоста Пластинки природного магнетита толщиной ~0,5 *мм* при помощи фосфатного цемен укреплялись на торцах стеклянных трубок, в которые наливалась ртуть и вставлял токоподвод. После затвердевания цемента на его поверхность наносился слой рубра са из раствора рубракса в бензине. Такой способ изготовления электродов позволя работать с ними в течение 1 часа. После этого слой рубракса отслаивался, и цемент д вольно быстро разрушался. Многочисленные другие замазки, испробованные нам оказались совершенно неудовлетворительными.

Электродом сравнения служил ртутно-окисный полуэлемент. Потенциал его отн сительно водородного электрода в том же растворе при 80° оказался равным 0,89 Приведенные ниже результаты измерений потенциала выражены относительно это водородного электрода. Перед началом опытов магнетитовые электроды подвергали кратковременной катодной поляризации с выделением водорода, что обеспечивало лу шую воспроизводимость опытных данных.

На рис. 1 изображена катодная поляризационная кривая *1* магнет тового электрода. Для сравнения там же приведена кривая *2* для плат нового электрода. Процесс катодного восстановления магнетита нач нается при потенциалах 0,4—0,5 V. При $\varphi = 0$ на электроде начина выделяться водород. В различных опытах получаются кривые, смеще ные относительно друг друга по оси ординат. Однако на всех этих кривы четко виден перегиб в области 0,4—0,5 V.

Если считать, что в щелочных растворах, так же как и в кислых, ассивирующая пленка состоит из магнитной окиси железа, то процесс ктивирования железа можно объяснить электрохимическим восстановлением пленки. По данным В. В. Лосева и Б. Н. Кабанова [1], активирование происходит при потенциалах, меньших 0,4 V. Выше было показано, что именно при таких значениях потенциала протекает восстановление агнетита. Образование магнетита на поверхности железа происходит не путем кристаллизации Fe_3O_4 из пересыщенного раствора, а является результатом прямого электрохимического процесса. В щелочных растворах, в отличие от кислых, слой магнетита может достичь значительной толщины. По-видимому, черный окисел, образование которого В. В. Лосев и Б. Н. Кабанов наблюдали в ходе «третьего анодного процесса», представляет собой Fe_3O_4. Это подтверждается, во-первых, приведенными в их статье электронографическими данными, а, во-вторых, результатами следующих экспериментов.

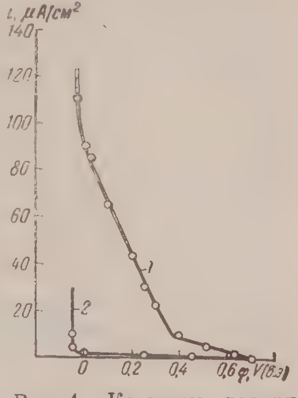


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые: *1* — магнетитового и *2* — платинового электродов в 10 *N* NaOH при 80° C

На пассивном железном электроде в 10 *N* NaOH при 80° по методу В. В. Лосева [3] наращивался слой черного окисла. Затем снималась катодная поляризационная кривая такого электрода. Результаты представлены на рис. 2. Сравнивая рис. 1 и 2, можно видеть, что потенциалы восстановления магнетита и черного окисла совпадают. Следовательно, причиной наблюденного В. В. Лосевым и Б. Н. Кабановым просветления поверхности железного электрода при его активировании является электорхимическое восстановление магнетитового слоя.

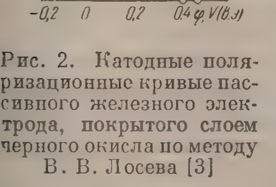


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые пассивного железного электрода, покрытого слоем черного окисла по методу В. В. Лосева [3]

Фазовая магнетитовая пленка, конечно, не является пассивирующей. В момент пассивации никаких видимых окисных слоев на электроде нет. Пассивное состояние вызывается появлением тончайшей сплошной пленки. Можно показать, что восстановление вещества этой пленки протекает при тех же потенциалах, что и восстановление магнетита.

При включении анодного поляризующего тока плотностью $i = 0,182$ mA/*см*² активный железный электрод быстро пассивируется. Через несколько секунд его потенциал достигает значения 1,25 V. За это время поверхность электрода покрывается только пассивирующей пленкой. Фазовый слой магнетита образоваться не успевает. Если в этот момент заменить анодную поляризацию катодной ($i = 1,0$ mA/*см*²), электрод быстро активируется. При этом потенциал его изменяется во времени так, как показано на рис. 3. Измерения производились при помощи магнитоэлектрического осциллографа типа МПО-2, перед входом которого включался усилитель постоянного тока. Кривая, изображенная на рис. 3, состоит из двух участков. Сначала потенциал быстро, с постоянной скоростью падает. При значениях потенциала 0,5—0,4 V начинается восстановление пленки, и кривая становится более пологой.

При помощи этих данных можно попытаться ориентировочно оценит толщину пассивной пленки. Допустим, во-первых, что восстановлени пленки заканчивается, когда потенциал достигает значения $\varphi = 0$, и во-вторых, что восстановление протекает по реакции:

$$Fe_3O_4 + 4OH^- + 2e \rightarrow 3FeO_2^{2-} + 2H_2O.$$

При таких условиях на восстановление пленки будет затрачено количество электричества, равное $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ C/*см*² (рис. 3). Соответствующее количество Fe_3O на 1 *см*² поверхности равно $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ *г* и толщина пленки (принимая ее удельный вес равным 5,2 равна 28 Å. Следовательно, в горячих, крепких растворах щелочи, так же как и в кислых растворах [4], пассивирование железа обуславливается тончайшей окисной пленкой.

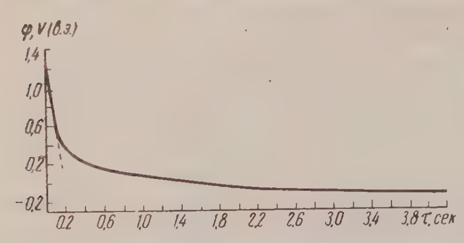


Рис. 3. Изменения потенциала, сопровождающие катодное активирование железа в 10 *N* NaOH при 80° C. Плотность тока равна 1,0 mA/*см*²

Изучение электрохимических свойств магнетита позволяет объяснить и другие особенности поведения пассивного железа в щелочном растворе.

На рис. 4 представлены анодные поляризационные кривые магнетитового электрода, показывающие, что в области потенциалов 0,7—0,9 V магнетит подвергается электрохимическому окислению. Величина предельного тока на кривых очень плохо воспроизводится от опыта к опыту, однако сам факт анодного окисления в указанной области потенциалов не вызывает сомнений. Возможность электрохимического окисления магнетита объясняет наблюдавшееся в работе [1] анодное растворение пассивного железа в области высоких положительных значений потенциала. Авторы [1] нашли, что в раствор при этом переходят ионы $Fe_2O_4^{2-}$. Можно предположить, что этот процесс протекает по уравнению

$$2Fe_3O_4 + 8OH^- \rightarrow 3Fe_2O_4^{2-} + 4H_2O + 2e.$$

Рис. 4. Анодные поляризационные кривые: *1* — магнетитового и *2* — платинового электродов в 10 *N* NaOH при 80° C

Существование предельного тока на поляризационной кривой окисления магнетита должно приводить к появлению предельного тока и на анодных кривых пассивного железного электрода, покрытого слоем Fe_3O_4. Такой предельный ток наблюдали В. В. Лосев и Б. Н. Кабанов и мы при изучении анодной поляризационной кривой железного электрода, покрытого слоем магнетита по методу В. В. Лосева (рис. 5).

Можно было бы предположить, что приведенные на рис. 1, 2, 4 и 5 кривые не относятся к процессам восстановления и окисления Fe_3O_4, а описывают восстановление и окисление ионов железа, переходящих в раствор в результате химического растворения магнетита в щелочи. В этом случае на скорость электродных процессов оказывала бы значительное влияние интенсивность перемешивания. Однако проведенные нами опыты показали, что перемешивание практически не влияет на ход поляризационных кривых.

Магнитная окись железа обладает высокой электронной проводимо-

...ью. Этим объясняется легкость, с которой на поверхности пассивного железа протекают окислительно-восстановительные процессы, например, наблюдавшееся В. В. Лосевым и Б. Н. Кабановым [1] окисление ионов ...O_2^{2-} до $Fe_2O_4^{2-}$. Беспрепятственно протекают эти реакции и на электроде, покрытом толстым слоем магнетита.

Остановимся теперь на реакции образования магнетита на железном электроде. В щелочном растворе этот процесс протекает, вероятно, по следующей схеме:

$$3Fe + 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O + 8e.$$

Расчет показывает, что стандартный потенциал этой реакции равен $\varphi_0 = -0,91$ V по н. в. э. Переход от нормальных условий к 10 N NaOH и 80° приводит к небольшим изменениям этого потенциала:

$$\varphi = \varphi_0 - 0,07 \lg [OH^-] = -0,84 V.$$

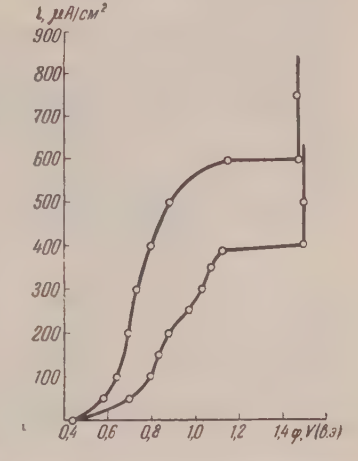


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые пассивного железного электрода, покрытого слоем магнетита по методу В. В. Лосева

При этом ошибка, связанная с тем, что вместо активности ионов гидроксила мы использовали их концентрацию, исчисляется сотыми долями вольта.

Если принять, что в 10 N NaOH при 80° концентрация ионов водорода равна 10^{-15} и pH = 15, то потенциал водородного электрода в таком растворе будет равен $\varphi = -0,07 \cdot 15 = -1,05$ V. Следовательно, потенциал образования магнетита равен $\varphi = +0,2$ V относительно водородного электрода в том же растворе.

Этот расчет, конечно, является грубо приближенным. Однако он показывает, что образование на железе пассивирующей пленки из магнетита должно происходить при потенциале, близком к потенциалу водородного электрода в том же растворе. Действительно, по данным В. В. Лосева и Б. Н. Кабанова [1], пассивирование происходит при потенциалах от 0 до 0,15 V.

В изучаемой системе, так же как и в кислых растворах [2], мы сталкиваемся со случаем, когда пассивирующая пленка возникает на электроде при потенциалах, при которых она должна восстанавливаться по другой реакции. В таких условиях возможность пассивирования определяется соотношением скоростей обеих реакций. Сравнение катодных поляризационных кривых магнетитового электрода в 1 N H_2SO_4 (см. рис. 1 [2]) и в 10 N NaOH (рис. 1 этой статьи) показывает, что при одинаковых величинах перенапряжения скорость восстановления магнетита в кислых растворах несравненно больше, чем в щелочных. Этим, по-видимому, объясняется тот факт, что в щелочном растворе пассивирование можно вызвать гораздо меньшим анодным током, чем в кислой среде.

При анодной поляризации железного электрода в кислых растворах на его поверхности образуется рыхлый фазовый слой окислов железа [2,4]. Некоторые авторы предполагали [4], что пассивирование вызывается возрастанием истинной плотности тока в порах этого слоя до больших величин. Нами уже высказывались возражения против такой точки зрения [2]. Поведение железа в растворе крепкой горячей щелочи подкрепляет эти возражения. В момент пассивации на железном электроде в этих условиях никаких твердых фаз не существует. В этом случае совершенно ясно, что пассивирующая пленка возникает при потенциалах, лежащих отрицательнее потенциала начала восстановления вещества пленки, близких к потенциалу саморастворения металла.

Выводы

1. Вещество пассивирующей пленки на железе в 10 *N* NaOH при 80° так же как и в кислых растворах, представляет собой магнитную окис железа.

2. Магнетитовая пленка на железе в изученной системе может достигат значительной толщины, однако пассивирующим является лишь тончай ший слой ее, непосредственно прилегающий к поверхности металла.

3. Характерные особенности процессов пассивирования и активиро вания железа в 10 *N* NaOH определяются электрохимическими свой ствами магнетитовой пленки.

Государственный институт
прикладной химии
Ленинград

Поступила
21.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Лосев, Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 28, 824, 914, 1954.
2. А. М. Сухотин и К. М. Карташова, Ж. физ. химии, 31, 1256, 1957; 32 1958.
3. В. В. Лосев, Ж. прикл. химии, 29, 948, 1956.
4. А. М. Сухотин, Успехи химии, 25, 312, 1956.

ON THE PASSIVITY OF IRON IN HOT CONCENTRATED ALKALINE SOLUTIONS

A. M. Sukhotin and *K. M. Kartashova (Leningrad)*

Summary

The substance of the passivating film on iron in 10N NaOH at 80° as in acid solution is magnetic iron oxide. In the system studied the magnetite film may attain considerabl thickness but the passivating action is connected only with a very thin layer directly adhe ring to the metal surface. The characteristic features of the activation and passivation of iron in 10N NaOH are determined by the electrochemical properties of the magnetite film.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII · 1958 № 9

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

III. ВЛИЯНИЕ ОТРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДА

Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин

Известно, что при изучении механизма каталитических и адсорбционных процессов весьма эффективным оказался метод отравления, не нашедший, однако, до сих пор должного применения в электрохимии.

В настоящей работе нами было изучено влияние отравления электрода (ртутью, мышьяком и ионами циана) на процесс электровосстановления нитробензола и некоторых его производных.

Экспериментальная часть

Опыты проводили следующим образом. Электрод отравляли определенными порциями отравителя, соответствующими 0,1; 0,5; 10; 50 и 100% покрытиям поверхности ядом. Яд (в виде $HgCl_2$, Na_3AsO_3) вводили в ячейку, содержащую электрод в растворе 0,1 *N* H_2SO_4, и восстанавливали водородом в течение часа. После этого раствор сливали, электрод промывали 0,1 *N* H_2SO_4 и снимали поляризационную кривую электровосстановления указанных веществ в присутствии яда на поверхности электрода. Отравление электрода цианистым калием производили в щелочном растворе.

Поляризационные кривые электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в 0,1 *N* H_2SO_4 при отравлении ртутью приведены на рис. 1.

Как видно из кривых, первые порции отравителя не дают никакого эффекта. Электровосстановление $C_6H_5NO_2$ по-прежнему начинается в зоне потенциала 0,3 V относительно обратимого водородного электрода в данном растворе и протекает с такой же скоростью. Так же как и без отравления, изменение потенциала с изменением силы тока в начальной зоне электровосстановления подчиняется уравнению Тафеля: коэффициент b в этом случае равен 0,115. Дальнейшая катодная поляризация в зоне 0,15 V приводит к изменению скорости процесса, характеризующемуся непрерывным смещением потенциала в отрицательную сторону при постоянной силе тока. По мере увеличения отравления поверхности имеет место уменьшение скорости электровосстановления $C_6H_5NO_2$; при этом начало электровосстановления смещается в сторону более отрицательных значений потенциала. При полном отравлении электрода ртутью, как видно из рисунка, на поляризационной кривой электровосстановления $C_6H_5NO_2$ остается одна площадка при потенциале 0,1 V. Дальнейшее увеличение силы поляризующего тока приводит к смещению потенциала в зону водородного перенапряжения.

Электровосстановление $C_6H_5NO_2$ представляет особый интерес, так как в этом случае возможно как восстановление адсорбированным водородом, так и восстановление по электронному механизму. Поскольку ртуть — десорбент водорода, то при полном отравлении электрода исключается возможность электровосстановления адсорбированным водородом, и наличие задержки на поляризационной кривой при потенциале 0,1 V

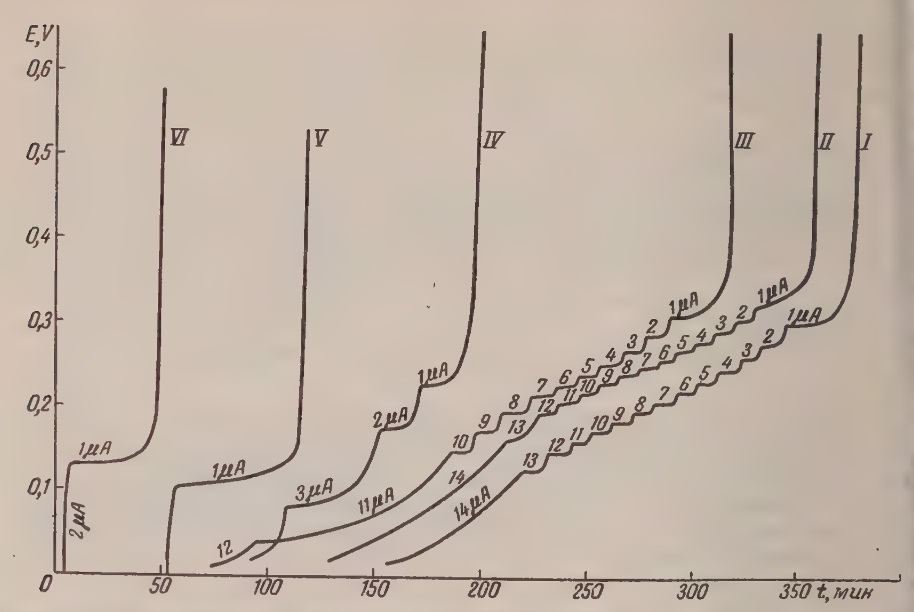


Рис. 1. Поляризационные кривые электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в 0,1 *N* H_2SO_4 при отравлении ртутью:
I — 0; *II* — 0,5; *III* — 0,5; *IV* — 10; *V* — 50 и *VI* — 100% ртути

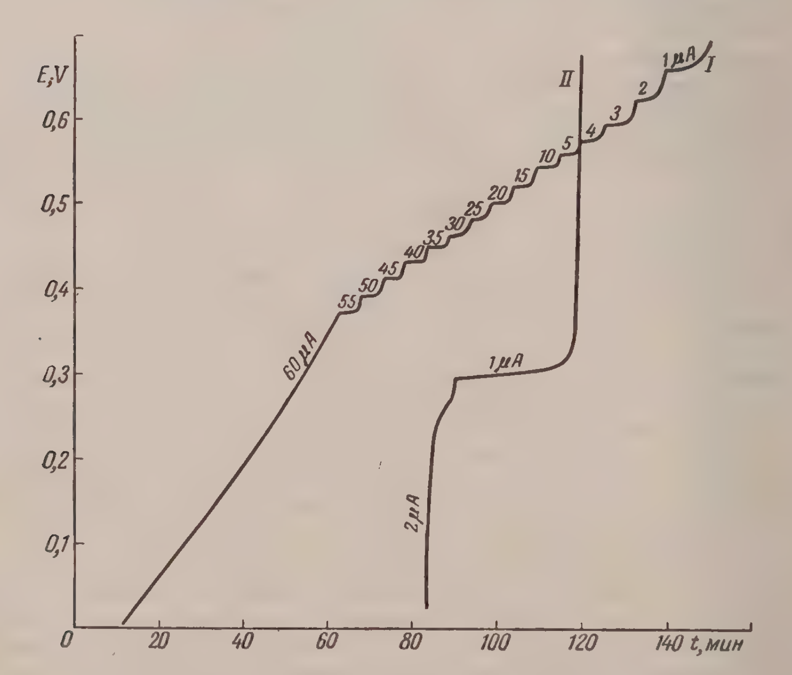


Рис. 2. Кривые электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в 0,1 *N* NaOH: *1*—без ртути и *2* при полном отравлении электрода ртутью

указывает на протекание электровосстановления по электронному механизму. Сравнение значений потенциала электровосстановления $C_6H_5NO_2$ на ртути и на платине, полностью отравленной ртутью, показывает, что наблюдаемые потенциалы начала электровосстановления в этом случае

е совпадают (электровосстановление на платине начинается при потен-иале на 0,1 V положительнее, чем на ртути).

Таким образом из приведенного экспериментального материала сле-ует, что электровосстановление $C_6H_5NO_2$ на платинированной платине ротекает по смешанному механизму с преимущественным электровос-тановлением через адсорбированный одород в зоне до обратимого во-ородного потенциала. Аналогичное ействие ртути наблюдалось и в слу-ае полного отравления электрода в щелочном растворе (рис. 2).

На поляризационной кривой, как видно из рис. 2, остается одна пло-щадка электровосстановления при силе тока в 1 mA при потенциале),31 V относительно обратимого во-дородного электрода в данном рас-творе. Более положительный потен-циал электровосстановления в этом случае, по сравнению с чистой H_2SO_4, указывает, по-видимому, на более легкое протекание процесса электровосстановления $C_6H_5NO_2$ по электронному механизму в щелочном растворе, что и наблюдалось на опыте

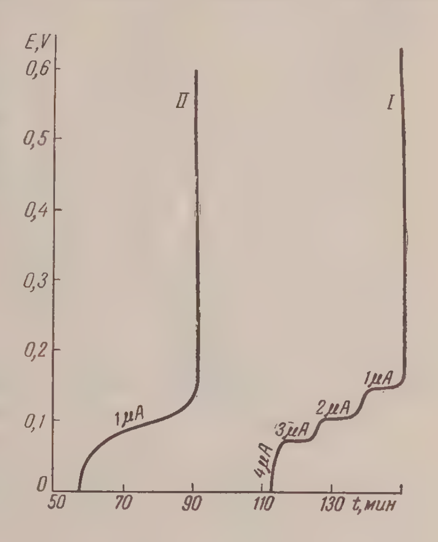


Рис. 3. Кривые электровосстановления в 0,1 *N* H_2SO_4 при полном отравлении электрода ртутью: *1* — *n*-нитрофенола; *2* — *n*-нитроанилина

Действие ртути на процесс элект-ровосстановления *n*-нитрофенола и *n*-нитроанилина в 0,1 *N* H_2SO_4 исследо-вали только при полном отравлении поверхности электрода ртутью (рис. 3).

И в том и в другом случае наблюдались площадки на кривых электро-восстановления в зоне потенциала 0,1—0,15 V, указывающие также на возможность электровосстановления их по электронному механизму.

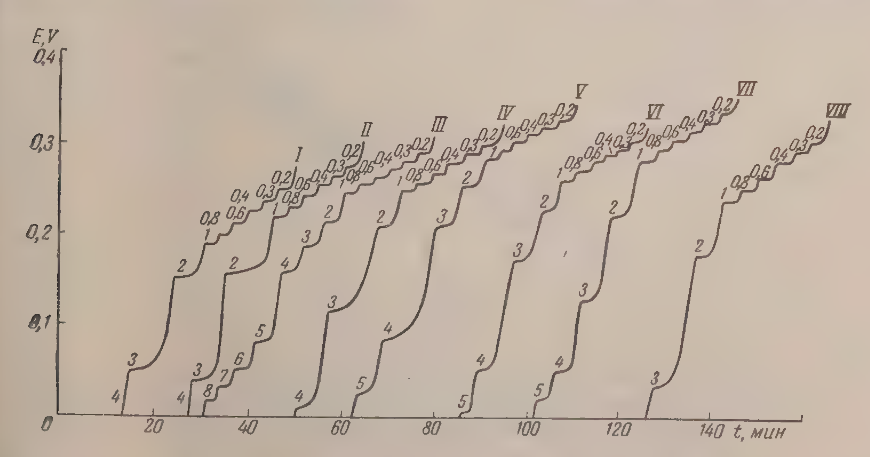


Рис. 4. Кривые электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в спиртово-кислом растворе при от-равлении электрода ртутью: *I* — 0; *II* — 0,1; *III* — 0,5; *IV* — 2,5; *V* — 10; *VI* — 20; *VII* — 50 и *VIII* — 100% ртути

Кривые электровосстановления $C_6H_5NO_2$, C_6H_5NHOH и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ в спиртово-кислом растворе (50 объемн.% C_2H_5OH, подкисленных H_2SO_4

до 0,1 *N*) при отравлении электрода ртутью, как видно из рис. 4, 5, указывают на некоторую активацию процесса.

Как видно из рис. 4—6, зона электровосстановления указанных веществ по мере увеличения отравления электрода смещается в сторону

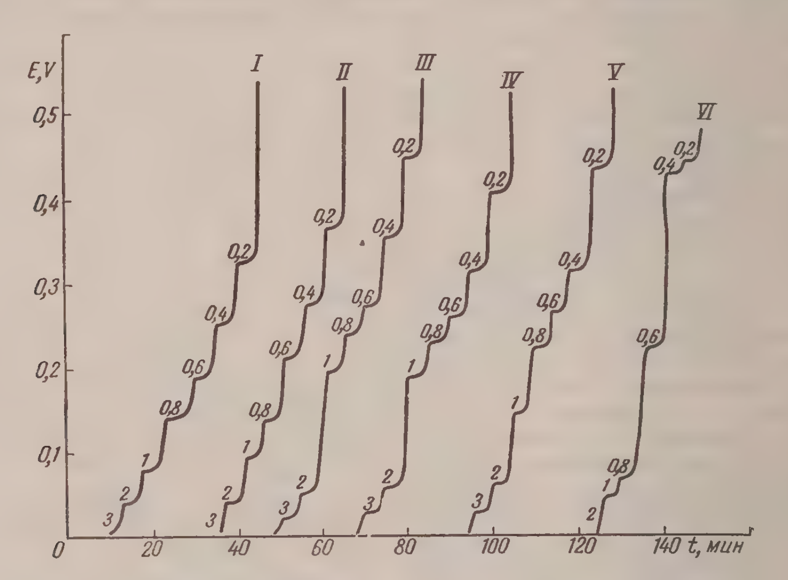


Рис. 5. Кривые электровосстановления C_6H_5NHOH в спиртово-кислом растворе при отравлении электрода ртутью: *I* — 0; *II* — 0,15; *III* — 1; *IV* — 5; *V* — 25 и *VI* — 100% ртути

более положительных значений потенциала. Максимальное увеличение скорости процесса в случае электровосстановления $C_6H_5NO_2$ соответствует 10% отравлению поверхности; в случае C_6H_5NHOH — 1%. Для

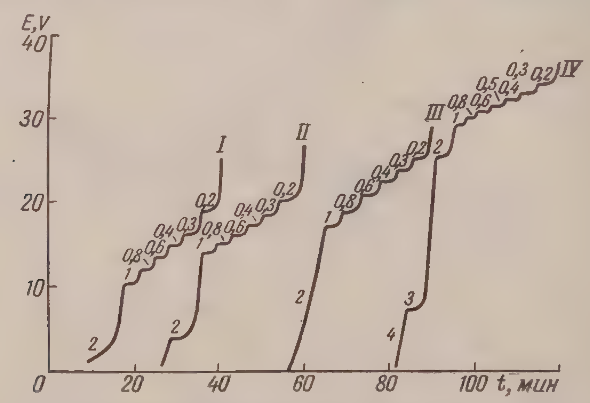


Рис. 6. Кривые электровосстановления $C_6H_4(NO_2)(OH)$ в спиртово-кислом растворе при отравлении электрода ртутью: *I* — 0; *II* — 0,5; *III* — 20 и *IV* — 100% ртути

$C_6H_4(NO_2)(OH)$ даже полное отравление поверхности электрода приводит к активации процесса. В начальной зоне поляризационных кривых в присутствии ртути на поверхности электрода при электровосстановлении $C_6H_5NO_2$ и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ коэффициент $b = 0{,}120$. В случае электровосстановления C_6H_5NHOH коэффициент $b = 0{,}287$. При дальнейшей ка-

одной поляризации, как и в чистой H_2SO_4, для всех веществ наблюдается непрерывное изменение потенциала, связанное с уменьшением скорости процесса. По мере увеличения отравления электрода эта зона непрерывного изменения потенциала увеличивается, смещаясь в сторону более положительных значений потенциала.

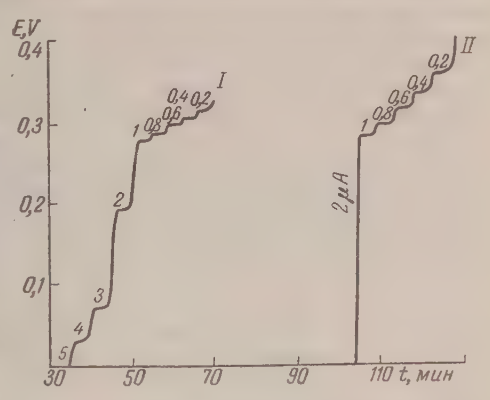


Рис. 7. Кривые электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в спиртово-кислом растворе при отравлении электрода мышьяком: *I* — 25% и *II* — 100% мышьяка

Как указывалось ранее, водородная область кривой заряжения в спиртово-кислом растворе заключается между 0 и 0,270 V. Поскольку в наших опытах электровосстановление $C_6H_5NO_2$, $C_6H_4(NO_2)(OH)$ и C_6H_5NHOH наблюдается при более положительных значениях потенциала, естественно предположить, что в этом случае электровосстановление указанных веществ протекает по электронному механизму. Однако следует заметить, что при больших отравлениях скорость электровосстановления $C_6H_5NO_2$ несколько уменьшается. Поскольку малые порции яда, активируя процесс электровосстановления по электронному механизму реакции, не запрещают водородного, можно предположить, что процесс электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в спиртово-кислом растворе протекает, как и в случае чистой H_2SO_4, по смешан-

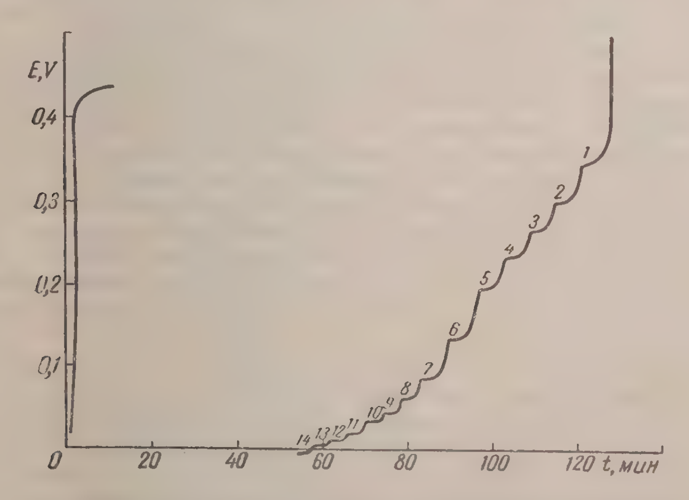


Рис. 8. Кривая снятия водорода и электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в 0,1 *N* H_2SO_4 при полном отравлении электрода ионами циана

ному механизму. Однако в отличие от H_2SO_4, где процесс электровосстановления в основном происходит за счет адсорбированного водорода, электровосстановление в спиртово-кислом растворе происходит преимущественно по электронному механизму.

При электровосстановлении $C_6H_5NO_2$ в спиртово-кислом растворе в случае отравления поверхности электрода мышьяком наблюдаются

принципиально те же закономерности, как и в случае отравления электрода ртутью (рис. 7).

Как видно из рис. 7, поляризационные кривые смещаются в сторону более положительных значений потенциала, что, по-видимому, указывает и в этом случае на ускорение электронного механизма восстановления.

Необходимо отметить, что при полном отравлении электрода мышьяком как в случае $C_6H_5NO_2$, так и в случае C_6H_5NHOH при дальнейшей катодной поляризации наблюдается резкое смещение потенциала в отрицательную сторону от значения 0,3 V до обратимого водородного потенциала.

Из опытов в чистой H_2SO_4 известно, что в случае полного отравления электрода мышьяком, вследствие значительного повышения энергии связи адсорбированного водорода, скорость электровосстановления $C_6H_5NO_2$ становится настолько малой, что на поляризационной кривой электровосстановления не получается площадок постоянных значений потенциала при заданной силе тока, и кривая доходит до обратимого водородного потенциала при силе тока $1\cdot10^{-3}$ A *. В этой связи можно предположить, что резкое смещение потенциала в отрицательную сторону в спиртово-кислом растворе связано с появлением нереакционноспособного адсорбированного водорода с большой энергией связи, затрудняющего процесс электровосстановления по электронному механизму.

В случае полного отравления электрода ионами циана (рис. 8) при электровосстановлении $C_6H_5NO_2$ в H_2SO_4 было обнаружено, в отличие от неотравленного электрода, мгновенное смещение потенциала в положительную сторону при введении $C_6H_5NO_2$ в раствор, содержащий электрод, полностью насыщенный водородом. (На неотравленном электроде снятие адсорбированного водорода молекулами нитробензола происходит в течение часа.) Это быстрое смещение потенциала, по нашему мнению, обусловлено наличием электронного взаимодействия между молекулами $C_6H_5NO_2$ и платиновым электродом и указывает на то, что $C_6H_5NO_2$ в этих условиях способен восстанавливаться по электронному механизму. Поляризационная кривая электровосстановления в этом случае начинается при потенциале 0,35 V, что на 0,05 V положительнее потенциала начала электровосстановления $C_6H_5NO_2$ на неотравленном электроде.

Скорость электровосстановления при обратимом водородном потенциале остается прежней, что, по-видимому, объясняется компенсацией влияния двух факторов при отравлении ионами циана: с одной стороны, десорбцией приблизительно половины адсорбированного водорода и, с другой — снижением энергии связи оставшегося водорода, что благоприятствует гидрированию, как было показано ранее [1].

Коэффициент b в уравнении Тафеля в этом случае возрастает до значения 0,3 V. Непрерывное смещение потенциала в зоне 0,15 V выражено в этом случае незначительно.

Таким образом наши исследования показали, что при относительно малых плотностях тока в области значений потенциала до обратимого водородного электровосстановление $C_6H_5NO_2$ в чистой H_2SO_4 протекает в основном за счет адсорбированного водорода. Отравление электрода ртутью и мышьяком приводит в этом случае к значительному снижению скорости процесса; последнее непосредственно доказывает, что ртуть и мышьяк являются ядами в процессе электровосстановления $C_6H_5NO_2$, в отличие от исследований Н. И. Кобозева с сотрудниками [2, 3], указывающих на активирующее действие этих ядов при катализе.

Из приведенного нами экспериментального материала также следует, что, в отличие от обычных каталитических процессов, где первые порции яда, как правило, оказывают сильное отравляющее действие, в процессе электровосстановления $C_6H_5NO_2$ первые порции отравителя не дают никакого эффекта. В присутствии же спирта наблюдается некоторая акти-

* Из дипломной работы Г. М. Штокман, Кафедра электрохимии МГУ.

ация процесса при отравлении электрода малыми порциями ртути и мышьяка.

Исследование процесса электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в зоне водородного перенапряжения показывает, что электровосстановление $C_6H_5NO_2$ в этом случае происходит по электронному механизму при больших значениях отрицательного потенциала и через адсорбированный водород — при относительно небольших отрицательных потенциалах.

Электровосстановление C_6H_5NHOH в $C_6H_5NH_2$ происходит по электронно-радикальному механизму.

Обычное гидрирование в присутствии жидкой фазы, проведенное нами для случая восстановления $C_6H_5NO_2$ в 1 N H_2SO_4 на платиновой черни, указывает, что процесс восстановления $C_6H_5NO_2$ происходит, по-видимому, за счет водорода, поскольку потенциал гидрирования устанавливается при этом на значении 0,1 V по обратимому водородному электроду в данном растворе.

Выводы

1. Исследован процесс электровосстановления $C_6H_5NO_2$, C_6H_5NHOH и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ в 0,1 N H_2SO_4; в 0,1 N NaOH и 50%-ном C_2H_5OH, подкисленном до 0,1 N H_2SO_4, на большом платинированном электроде при отравлении последнего.

2. Показано, что при отравлении электрода ртутью и мышьяком в сернокислом растворе наблюдается уменьшение скорости электровосстановления вследствие десорбции водорода с поверхности электрода в случае ртути и значительного увеличения его энергии связи при отравлении мышьяком. Электровосстановление указанных веществ протекает по смешанному механизму, хотя в зоне до обратимого водородного потенциала преимущественное значение имеет гидрирование адсорбированным водородом.

3. Показано, что при отравлении ионами циана скорость электровосстановления $C_6H_5NO_2$ не изменяется, что, по-видимому, объясняется компенсацией двух факторов: с одной стороны, ионы циана частично десорбируют водород, с другой — они уменьшают энергию связи оставшегося водорода, что, по-видимому, способствует процессу гидрирования.

4. При электровосстановлении данных веществ в спиртово-кислом растворе обнаружено, что и ртуть, и мышьяк в относительно небольших количествах активируют процесс электровосстановления, ускоряя реакцию, протекающую по электронному механизму. Высказано предположение, что электровосстановление $C_6H_5O_2$ в спиртово-кислом растворе также идет по смешанному механизму, однако с доминирующей ролью электронного механизма электровосстановления.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
28.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин, Разумовская, К. И. Розенталь, Ж. физ. химии, 13, 1079, 1939.
2. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Ж. физ. химии, 7, 645, 1936.
3. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Кириллова, Ж. физ. химии, 20, 653, 1946.

ON THE MECHANISM OF THE ELECTROREDUCTION OF NITROBENZENE AND OF SOME OF ITS DERIVATIVES. III. THE EFFECT OF POISONING THE ELECTRODE

G. A. Martinyuk and *A. I. Shlygin* (*Moscow*)

Summary

In the present work a study has been made of the electroreduction of nitrobenzene and its derivatives in 0.1 N H_2SO_4, 0.1N NaOH and alcohol-acid media using a large platinum electrode and poisoning the latter with mercury, arsenic and cyanic ions. With mercury and arsenic the process was show to slow down in 0.1 N H_2SO_4 and 0.1N NaOH; cyanic ion poisoning did not retard the electroreduction.

In the presence of alcohol the electroreduction process is activated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 9

ФАЗОВЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

VI. СИСТЕМА ЦИКЛОГЕКСАН — ВОДОРОД

И. Р. Кричевский и Г. А. Сорина

Настоящая работа является продолжением систематических исследований, проводимых в лаборатории высоких давлений Института азотной промышленности [1—5].

Экспериментальная часть

Исследования проводили на установке, описанной в [1]. Методика измерения растворимости газа в жидкости, а также методика измерения объемов жидкой фазы остались прежними [1].

Методику измерения растворимости жидкости в газе пришлось изменить в связи с тем, что растворимость циклогексана в водороде мала, и для получения надежных

Таблица 1

Растворимость водорода в циклогексане, N_2 — мольная доля водорода, в жидкой фазе

20° C		40° C		60° C	
P, атм	$N_2 \cdot 10^2$	*P, атм*	$N_2 \cdot 10^2$	*P, атм*	$N_2 \cdot 10^2$
49,0	2,15	49,9	2,16	49,4	2,62
59,1	2,57	59,0	2,59	70,2	3,67
76,5	3,07	67,8	2,99	91,0	4,62
108	4,37	74,1	3,22	116	5,71
118	4,78	93,0	4,07	152	7,46
143	5,26	97,8	4,35	179	8,41
185	7,18	118	5,10	205	9,41
186	6,91	148	6,02	226	9,83
269	9,45	156	6,51	242	10,8
297	10,3	186	7,31	248	11,0
314	10,2	196	7,96	257	11,4
330	11,4	230	9,10	287	12,5
374	11,7	277	10,5	325	14,1
377	11,9	293	11,2	359	15,6
398	12,9	355	13,3	395	16,4
419	13,0	374	13,9	412	17,0
443	13,6	384	14,1	429	17,0
473	14,9	431	15,2	440	17,8
506	15,1	451	15,5	468	18,9
540	16,2	456	16,5	480	19,2
594	17,6	485	17,1	507	20,2
601	17,7	532	17,7	538	21,4
635	18,4	558	18,6	569	21,7
650	18,8	594	19,6	596	26,6
		669	21,7	645	24,1
				659	24,6

данных нужно отбирать пробу газовой фазы объемом порядка сотни литров. Такую большую пробу можно отобрать, не нарушив равновесия, только при работе по динамическому методу.

Очищенный водород непрерывно поступал в нижнюю часть колонки *1* (рис. 1), заполненной циклогексаном. Дальнейшее насыщение водорода циклогексаном происходило в объеме над жидкой фазой, благодаря интенсивной работе мешалки *4*.

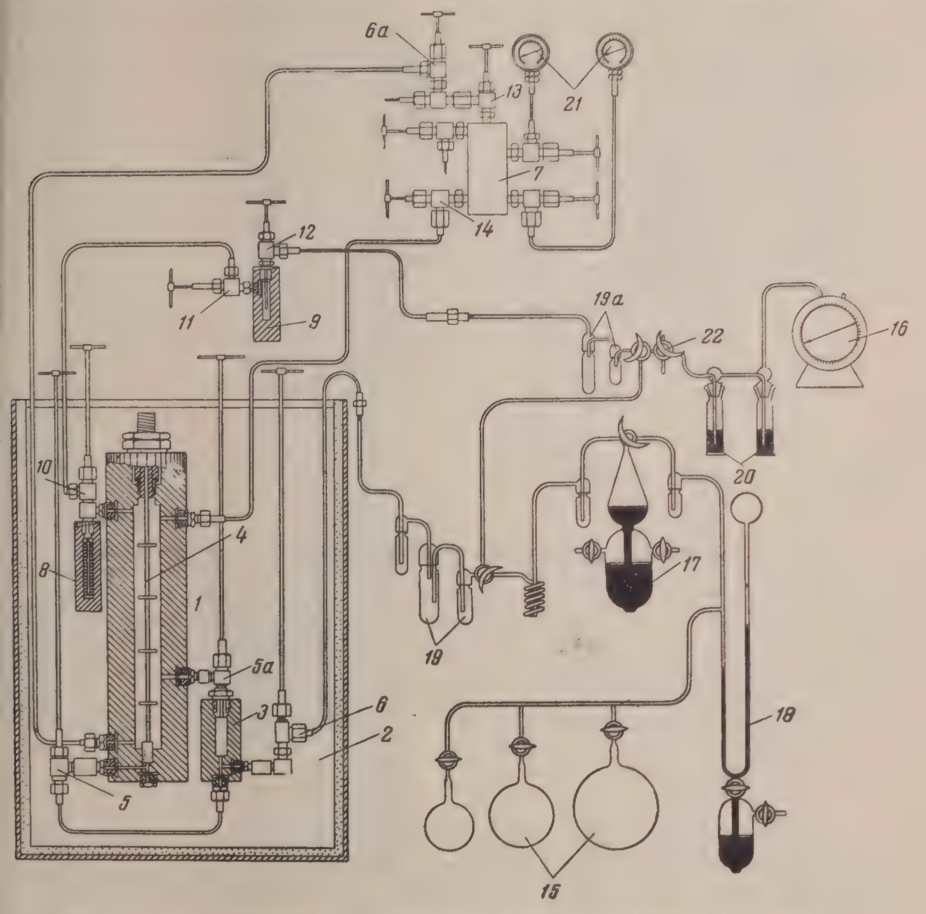


Рис. 1. Схема установки для определения фазовых равновесий в системах жидкость — газ

Далее газ через брызгоуловитель *8* направлялся в металлический конденсатор *9*, охлаждаемый смесью твердой углекислоты и ацетона, в котором вымораживался циклогексан под давлением опыта [6]. Из конденсатора водород проходил увлажнители *20* и газовые часы *16*.

Для определения количества циклогексана, растворенного в пропущенном водороде, конденсатор *9* нагревали и перегоняли циклогексан в стеклянные ампулы *19a*, охлажденные жидким азотом. Такая перегонка избавляла от необходимости разбирать металлический конденсатор после каждого опыта, как это делалось в [6].

Водород освобождали от кислорода промывкой медноаммиачным раствором [7]. Содержание кислорода, определенное колориметрическим методом [8], не превышало 0,001 об. %. Осушали водород пропусканием его над ангидроном.

Циклогексан очищали от непредельных, циклогексанона и бензола, адсорбцией их на силикагеле, с последующей перегонкой над хлористым кальцием. Он имел n_D^{20} 1,4263 и т. кип. 80,1°C при 744 *мм* рт. ст., совпадающие с литературными данными [9, 10].

Авторы изучили равновесие жидкость — газ в системе циклогексан — водород и измерили объемы растворов водорода в циклогексане в интервале давлений от 50 до 700 *атм* при 20, 40 и 60° C (табл. 1—3).

Таблица 2

Растворимость циклогексана в водороде, N'_1 — мольная доля циклогексана в газовой фазе

20° С		40° С		60° С	
P, атм	$N'_1 \cdot 10^3$	*P, атм*	$N'_1 \cdot 10^3$	*P, атм*	$N'_1 \cdot 10^3$
49,5	2,62	48,4	8,67	49,4	14,6
49,5	2,72	49,4	7,64	49,4	14,2
97,8	1,70	123	4,41	101	7,97
97,8	1,79	124	4,28	103	8,08
195	1,42	194	3,45	191	5,98
195	1,42	196	3,19	191	5,84
296	1,36	274	3,09	286	5,35
374	1,47	276	2,87	287	5,34
374	1,33	348	2,87	383	5,40
551	1,66	348	2,87	383	5,29
654	1,97	429	2,98	478	5,49
		431	3,11	480	5,59
		485	3,35	567	5,71
		485	3,34	569	6,08
		592	3,47	679	6,79
		596	3,46	679	7,04
		679	3,79		
		679	4,16		

Таблица 3

Мольные объемы насыщенных растворов водорода в циклогексане

20° С		40° С		60° С	
P, атм	*v, см³*	*P, атм*	*v, см³*	*P, атм*	*v, см³*
49,0	107,4	49,9	108,4	49,4	111,3
59,1	106,3	59,0	107,9	70,2	110,1
76,5	105,6	67,8	107,5	91,0	108,8
108	104,3	74,1	107,6	116	107,8
118	103,8	93,0	106,6	152	105,7
143	102,9	97,8	106,4	179	104,7
185	101,4	118	105,5	205	103,8
186	101,2	148	104,5	226	102,8
269	98,6	156	103,9	242	102,0
287	97,8	186	103,0	248	101,9
314	97,5	196	102,3	257	101,5
330	96,6	230	101,4	287	100,2
374	95,6	277	100,1	325	98,6
377	95,5	293	99,1	359	96,9
398	94,7	355	96,9	395	96,1
419	94,3	374	94,2	412	95,5
443	93,9	384	96,0	429	95,1
473	92,6	431	94,7	440	94,8
506	92,1	451	94,5	468	93,6
540	91,0	456	93,6	480	93,3
594	89,9	485	92,9	507	92,2
601	89,2	532	92,0	538	91,1
635	88,6	558	91,1	569	90,4
650	88,2	594	89,9	596	89,5
		669	87,7	645	87,9
				659	87,6

Таблица 4

Мольные объемы растворов водорода в циклогексане *v*, *см³/моль*

P, *атм*	20° C		40° C		60° C	
	$N_2 \cdot 10^2$	*v*	$N_2 \cdot 10^2$	*v*	$N_2 \cdot 10^2$	*v*
97,8	3,90	104,6	4,30	106,4	4,97	108,6
	2,15	105,0	2,43	107,7	2,74	109,4
	1,55	105,3	1,42	108,4	1,61	109,8
	0,00	106,5	0,00	109,2	1,26	110,0
					0,00	111,2
291,4	10,0	98,2	11,1	99,1	12,6	100,0
	5,85	100,5	7,25	101,4	8,54	102,5
	3,27	102,5	3,55	104,3	4,00	106,0
	1,33	103,8	0,00	106,8	0,00	108,9
	0,00	104,0				
485,0	14,9	92,4	16,8	93,2	19,3	93,2
	8,87	96,5	11,7	96,5	10,6	99,1
	4,42	99,6	10,5	97,2	7,10	101,7
			4,52	101,6	0,00	105,8
			0,00	105,1		
654,5	18,9	88,1	21,2	88,2	24,4	87,5
	13,5	91,9	16,6	91,4	18,2	91,9
	8,00	96,1	5,27	99,7	11,6	96,9
			0,00	103,5	0,00	105,3

Для определения объемов ненасыщенных растворов водорода в циклогексане последний насыщали водородом при каком-то давлении, а затем быстро повышали давление до заданного и отбирали пробу жидкой фазы на анализ.

Максимальную погрешность измерений авторы оценивают порядка 2%. Основную ошибку вносил замер давлений. Давления до 250 *атм* измеряли пружинным манометром со шкалой от 0 до 300 *атм* и с ценой деления 1 *атм*, а давления от 240 до 700 *атм* измеряли пружинным манометром со шкалой от 0 до 1000 *атм* и с ценой деления 5 *атм*.

Обсуждение результатов

Результаты исследований показали, что растворимость водорода в циклогексане с ростом давления и температуры увеличивается.

Растворимость циклогексана в водороде с ростом давления сначала уменьшается, проходит через минимум и возрастает с дальнейшим увеличением давления. С ростом температуры растворимость значительно увеличивается, причем минимум растворимости сдвигается в сторону более высоких давлений.

Кривые растворимости циклогексана в водороде типичны для растворимости жидкостей в сжатых газах [11].

Мольный объем насыщенного раствора водорода в циклогексане увеличивается с ростом температуры и уменьшается с ростом давления.

Мольный объем ненасыщенных растворов водорода в циклогексане линейно уменьшается при постоянных давлениях и температуре с увеличением мольной доли водорода в растворе (табл. 4). Следовательно, пар-

Таблица 5

Парциальные мольные объемы водорода в его растворах в циклогексане, *см³/моль*

P, *атм*	20°	40°	60° C
0	56	38	43
97,8	53	40	46
291,4	46	36	36
485,0	34	33	36
654,5	29	30	31

циальные мольные объемы водорода не зависят от состава раствор (табл. 5).

Обращает на себя внимание тот факт, что парциальные мольные объемы водорода сильно зависят от давления, что уже (в несколько меньше степени) наблюдалось для водорода и азота в случае других растворителей [1].

Данные по растворимости циклогексана в водороде были получен впервые. По растворимости водорода в циклогексане имеются немного

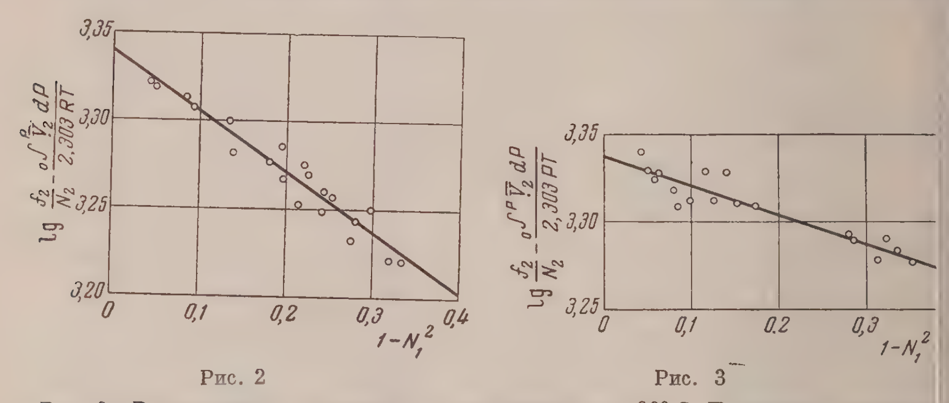


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Растворимость водорода в циклогексане при 20° С. Проверка уравнения Кричевского — Ильинской

Рис. 3. Растворимость водорода в циклогексане при 40° С. Проверка уравнени Кричевского — Ильинской

численные и разрозненные данные [12]. Сопоставление данных работы [12 и настоящего исследования, проведенное для 25° С, показывает расхождение, доходящее до 6%.

Полученные результаты позволяют еще раз подвергнуть экспериментальной проверке уравнение Кричевского — Ильинской [1, 11, 13

$$RT \ln \frac{f_2}{N_2} - \int\limits_{P_1^0}^{P} \overset{\bullet}{\bar{v}}_2 dP = RT \ln k(P_1^0,\ T) - A(P_1,\ T)[1 - N_1^2], \qquad (1$$

где f_2 и N_2 — летучесть и мольная доля растворенного вещества, $k(P_1^0$, $T)$ — коэффициент Генри при давлении насыщенного пара чистого рас

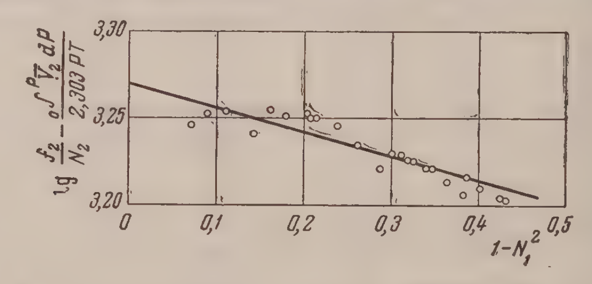


Рис. 4. Растворимость водорода в циклогексане при 60° С. Проверка уравнения Кричевского — Ильинской

творителя, $\overset{\bullet}{\bar{v}}_2$ — парциальный мольный объем растворенного газа при бесконечном разведении раствора, A — константа, зависящая от температуры T и давления P, R — газовая постоянная, P_1^0 — упругость пара чистого растворителя. Индекс 1 относится к растворителю, индекс 2 — к растворенному веществу.

Летучести водорода вычисляли по правилу Льюиса — Рендалла, использовав данные [14] для летучести чистого водорода.

В связи с тем, что парциальный мольный объем водорода не зависит от состава раствора, коэффициент A не зависит от давления [11]. Тогда левая часть уравнения (1) должна быть линейной функцией от $(1 - N_1^2)$ (рис. 2—4).

Значения $\lg k(P_1^0, T)$ и A были найдены по способу наименьших квадратов (табл. 6).

Для системы водород — циклогексан, так же как и для системы азот — бензол [1], график $\lg (f_2/N_2)$ против P не является прямой линией. Следовательно, даже данные по растворимости не передаются уравнением Кричевского — Казарновского [11, 15], не говоря уже о передаче значения парциального мольного объема водорода.

Таблица 6

Значения $\lg k$ и A для растворов водорода в циклогексане

t, °C	$\lg k$, мол.доля/атм	A, см³атм
20	3,340	19000
40	3,338	10000
21	3,270	8800

В чем именно состоит ошибка уравнения Кричевского — Казарновского, было выяснено уже давно [11, 13], и кажется странным, что английские исследователи [16] воспользовались этим уравнением для передачи ими же полученных данных по растворимости водорода и дейтерия в *н*-гептане и *н*-октане при давлениях до 300 *атм*. Учет зависимости $\bar{v}_2$ от давления не освобождает уравнение Кричевского — Казарновского от его основной ошибки — неправильной зависимости между летучестью растворенного газа и его мольной долей.

Поэтому передача экспериментальных данных по растворимости водорода и дейтерия в *н*-гептане и *н*-октане при помощи уравнения Кричевского — Казарновского только с учетом зависимости $\bar{v}_2$ от давления не имеет теоретического основания, а приводимые значения для $\bar{v}_2$, вычисленные по этому уравнению, как было уже не раз показано, являются ошибочными [1, 11, 13].

Авторы приносят благодарность Г. Д. Ефремовой за советы при проведении работы и Г. Г. Леонтьевой за помощь при проведении ряда опытов.

Выводы

1. Исследовано равновесие жидкость — газ в системе циклогексан — водород при 20, 40, 60° С при давлениях до 700 *атм*.
2. Измерены объемы растворов водорода в циклогексане при этих же температурах и давлениях.
3. Растворимость водорода в циклогексане хорошо передается уравнением Кричевского — Ильинской.

Научно-исследовательский институт азотной промышленности
Москва

Поступила
2.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова, Ж. физ. химии, 22, 1116, 1948.
2. И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова, Ж. физ. химии, 24, 177, 1950.
3. И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова, Ж. физ. химии, 25, 577, 1951.
4. И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова, Ж. физ. химии, 26, 1117, 1951.
5. И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова, Ж. физ. химии, 27, 1682, 1953.
6. И. Р. Кричевский и Д. Ю. Гамбург, Ж. физ. химии, 17, 215, 1943.
7. Van-Brunt, J. Amer. Chem., 36, 1448, 1914.
8. А. Н. Блаженнова, А. А. Ильинская, Ф. А. Рапопорт, Анализ газов в химической промышленности, ГХИ, 1954.
9. Sj. Kaarsemaker a. J. Coops, Recueil trav. chim. des Pays Bas.- 71, 261, 1952.

10. Д. Р. С т э л л, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИИЛ, Москв 1949.
11. И. Р. К р и ч е в с к и й, Фазовые равновесия в растворах при высоких давл ниях, ГХИ, 1952.
12. В. В. И п а т ь е в и М. И. Л е в и н а, Ж. физ. химии, 4, 632, 1935.
13. И. Р. К р и ч е в с к и й и А. А. И л ь и н с к а я, Ж. физ. химии, 19, 621, 194
14. W. D e m i n g a L. S h u p e, Phys. Rev., 40, 848, 1932.
15. И. Р. К р и ч е в с к и й и Я. С. К а з а р н о в с к и й, Ж. физ. химии, 6, 132 1935.
16. S. K. L a c h o w i c z, D. M. N e w i t t a. K. E. W e a l e, Trans. Faraday So 51, 1198, 1955.

PHASE AND VOLUME RELATIONS IN LIQUID — GAS SYSTEMS UNDER HIGH PRESSURE

VI. THE SYSTEM CYCLOHEXANE — HYDROGEN

I. R. Krichevskiǐ **and** ***G. A. Sorina*** ***(Moscow)***

S u m m a r y

A study has been made of the liquid — gas equilibrium in the system cyclohexane — hydrogen at 20, 40 and 60° C and pressures up to 700 *atm*.

The volumes of the solutions of hydrogen in cyclohexane were measured at these temperatures and pressures. The solubility of hydrogen in cyclohexane was shown to be well expressed by the Krichevskiǐ — Ilinskaya equation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

РАСЧЕТ ТЕНЗОРА ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ π-ЭЛЕКТРОНОВ В МОЛЕКУЛАХ БУТАДИЕНА И БЕНЗОЛА *

М. Н. Адамов

Ранее [1] были рассчитаны точные в рамках простейшей металлической модели значения продольной поляризуемости π-электронов в полиенах $C_{2m}H_{2m+2}$, а также значение π-электронной поляризуемости бензола, получающееся при замене шестиугольного кольца изопериметрической окружностью. В настоящей работе металлическая модель применяется для полного расчета тензора поляризуемости π-электронов в молекуле бутадиена. Кроме того, рассчитана π-электронная поляризуемость бензольного кольца при использовании шестиугольной модели.

Поляризуемость бутадиена

Для молекулы бутадиена примем модель, в которой π-электроны свободно двигаются вдоль ломаной линии $A_1A_3A_4A_6$ (рис. 1). Потенциальную энергию электронов будем считать равной нулю во всех точках этой линии и бесконечно большой в остальном пространстве. Отрезки $A_2A_3 = A_3A_4 = A_4A_5 = a$, где $a = 2{,}6$ ат. ед. (длина углерод-углеродной связи **). Пунктирные отрезки $A_1A_2 = A_5A_6 = {}^1/_2 a$ соответствуют принимаемому в модели продолжению свободного пути электронов у крайних атомов углерода.

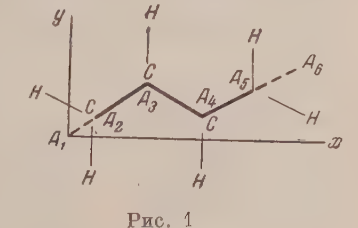


Рис. 1

Валентные углы $\angle A_1A_3A_4$ и $\angle A_3A_4A_6$ равны 120°. Ось x-ов направим параллельно проходящей через середины углерод-углеродных связей зеркально-поворотной оси симметрии S_2 молекулы *транс*-бутадиена. Координату, отсчитываемую вдоль ломаной, обозначим буквой s. Невозмущенные волновые функции электрона в рассматриваемой модели $\psi_k^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2a}} \sin \omega_k s$, соответствующие им энергетические уровни $E_k^{(0)} = \frac{1}{2}\omega_k^2$, $\omega_k = \frac{k\pi}{4a}$, $k = 1, 2, 3, \ldots$ Энергия возмущения W под действием однородного электрического поля F, направленного параллельно плоскости молекулы, равна $W = W_x + W_y$, где $W_x = F_x x$, $W_y = F_y y$. Поправка в первом приближении к волновой функции $\psi^{(0)}$ имеет вид:

$$\psi^{(1)} = F_x \psi_x^{(1)} + F_y \psi_y^{(1)}.$$

В том же приближении поправка к энергии $E^{(0)}$ равна $E^{(1)} = E_x^{(1)} F_x + E_y^{(1)} F_y$. Функция $\psi_x^{(1)}$ должна удовлетворять уравнению

$$(H^{(0)} - E^{(0)})\, \psi_x^{(1)} = (E_x^{(1)} - x)\, \psi^{(0)}, \tag{1}$$

* В работе принимали участие студенты физического факультета ЛГУ И. С. Милевская и Б. И. Орлов.

** Полная выравненность длин связей принимается для упрощения модели.

где $H^{(0)} = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{ds^2}$ — невозмущенный гамильтониан;

$$E_x^{(1)} = \int_0^{4a} x(s)\,\psi^{(0)2}\,ds \equiv \overline{x}.$$

На функцию $\psi_x^{(1)}$ наложены дополнительные условия:

$$\psi_x^{(1)}(0) = \psi_x^{(1)}(4a) = 0 \text{ и } \int_0^{4a} \psi_x^{(1)}\psi^{(0)}\,ds = 0.$$

Аналогичным уравнению и дополнительным условиям подчинена функция $\psi_y^{(1)}$.

Имея в виду, что известные условия однозначности и непрерывности волновой функции в металлической модели молекул [2] должны выполняться тождественно в отношении напряженности поля F, потребуем непрерывности $\psi_x^{(1)}$, $\psi_y^{(1)}$ и их первых производных по s в точках излома A_3 и A_4 (рис. 1). После отыскания функций $\psi_x^{(1)}$ и $\psi_y^{(1)}$ можно вычислить компоненты тензора поляризуемости k-й орбиты электрона:

$$(\alpha_{xx})_k = -2\int_0^{4a} x\psi^{(0)}\psi_x^{(1)}ds; \tag{2}$$

$$(\alpha_{yy})_k = -2\int_0^{4a} y\psi^{(0)}\psi_y^{(1)}ds; \tag{3}$$

$$(\alpha_{xy})_k = (\alpha_{yx})_k = -2\int_0^{4a} x\psi^{(0)}\psi_y^{(1)}ds = -2\int_0^{4a} y\psi^{(0)}\psi_x^{(1)}ds. \tag{4}$$

Замечая, что $x = s\cos 30°$ и $E_x^{(1)} = a\sqrt{3}$, находим $\psi_x^{(1)}$ и получаем согласно формуле (2)

$$(\alpha_{xx})_k = \frac{64a^4}{k^2\pi^2}\left(\frac{5}{k^2\pi^2} - \frac{1}{3}\right).$$

Для $y(s)$ имеем

$$0 \leqslant s \leqslant \frac{3}{2}a; \quad y = \frac{1}{2}s;$$

$$\frac{3}{2}a \leqslant s \leqslant \frac{5}{2}a; \quad y = \frac{1}{2}(3a - s);$$

$$\frac{5}{2}a \leqslant s \leqslant 4a; \quad y = \frac{1}{2}(s - 2a);$$

следовательно,

$$E_y^{(1)} = \frac{1}{2}a.$$

После отыскания $\psi_y^{(1)}$ получаем согласно формуле (3)

$$(\alpha_{yy})_k = \frac{a^4}{2k^2\pi^2}\left\{-\frac{5}{3} + \frac{12}{k\pi}(-1)^k\sin\frac{k\pi}{4} + \frac{32}{k^2\pi^2}\left[2 + 3(-1)^k\cos\frac{k\pi}{4}\right] - \right.$$
$$\left. - \frac{128}{k^3\pi^3}\left[(-1)^k - \cos\frac{k\pi}{4}\right]\sin\frac{k\pi}{4}\right\}.$$

Расчет недиагональной компоненты α_{xy} тензора поляризуемости по формуле (4) дает

$$(\alpha_{xy})_k = \frac{a^4\sqrt{3}}{k^2\pi^2}\left[-\frac{17}{12} + \frac{15}{k\pi}(-1)^k\sin\frac{k\pi}{4} + \frac{64}{k^2\pi^2} - \frac{24}{k^2\pi^2}(-1)^k\cos\frac{k\pi}{4} + \right.$$
$$\left. + \frac{160}{k^3\pi^3}(-1)^k\sin\frac{k\pi}{4}\right].$$

В основном состоянии молекулы бутадиена имеется по два электрона на орбитах, соответствующих $k=1$ и $k=2$.

Складывая удвоенные поляризуемости этих орбит, получим

$$(\alpha_{xx})_\pi = 54{,}0; \quad (\alpha_{yy})_\pi = 2{,}6; \quad (\alpha_{xy})_\pi = 9{,}0.$$

В рассматриваемой модели $(\alpha_{zz})_\pi = 0$.

Для ориентировочной оценки вклада σ-связей С — С и С — Н в поляризуемость молекулы бутадиена воспользуемся аддитивной схемой *, принимая для связи С — С $\alpha_\parallel = 10{,}06$; $\alpha_\perp = 0{,}41$; для связи С — Н $\alpha_\parallel = 4{,}79$; $\alpha_\perp = 4{,}19$ [3].

Указанная оценка дает

$$(\alpha_{xx})_\sigma = 49; \quad (\alpha_{yy})_\sigma = 36; \quad (\alpha_{zz})_\sigma = 26; \quad (\alpha_{xy})_\sigma = 5.$$

По соображениям симметрии $\alpha_{xz} = \alpha_{yz} = 0$.

Для полного тензора поляризуемости молекулы бутадиена получаем в атомных единицах:

$$\alpha_{xx} = 103; \quad \alpha_{yy} = 39; \quad \alpha_{zz} = 26; \quad \alpha_{xy} = 14.$$

Принимая такие значения для компонент тензора поляризуемости, находим, что система координат, отнесенная к главным осям, повернута на угол 11° по отношению к исходной системе.

Главные значения тензора поляризуемости $\alpha_1 = 106$, $\alpha_2 = 36$, $\alpha_3 = 26$.

Поляризуемость бензола

Бензольное кольцо будем моделировать правильным шестиугольником со сторонами, равными $a = 2{,}6$ ат. ед. (рис. 2).

Благодаря наличию симметрии D_{6h} эллипсоид поляризуемости молекулы бензола является эллипсоидом вращения

$$(\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha) \text{ и } \alpha_{xy} = \alpha_{yx} = \alpha_{xz} = \alpha_{yz} = 0.$$

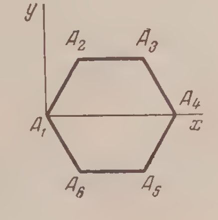


Рис. 2.

Будем для определенности считать, что однородное поле F, возмущающее систему, направлено параллельно оси x. Тогда энергия возмущения $W = Fx$. Возмущенный гамильтониан $H = H^{(0)} + W$ инвариантен при отражении электрона в плоскости xz. Если обозначить через s координату, отсчитываемую вдоль периметра шестиугольника, то отражению в плоскости xz будет соответствовать замена s на $6a - s$. Правильные собственные функции нулевого приближения должны обладать определенной четностью по отношению к указанной операции симметрии. Такими функциями будут:

для основного состояния

$$\psi_g^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{6a}};$$

для возбужденных состояний

$$\psi_g^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{3a}} \cos \omega_k s$$

$$(k = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots);$$

$$\psi_u^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{3a}} \sin \omega_k s$$

* Используемые для этой оценки аддитивные поляризуемости алифатических σ-связей могут заметно отличаться от поляризуемостей σ-связей в сопряженных системах.

невозмущенные энергетические уровни

$$E_k^{(0)} = {}^1/_2\omega_k^2 \qquad (k = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots), \qquad \omega_k = k\pi / 3a.$$

Для $x(s)$ имеем

$$0 \leqslant s \leqslant a, \qquad x = \frac{1}{2}s,$$

$$a \leqslant s \leqslant 2a, \qquad x = s - \frac{a}{2},$$

$$2a \leqslant s \leqslant 3a; \qquad x = \frac{1}{2}(s + a);$$

$$x(6a - s) = x(s);$$

$$E_x^{(1)} = 2\int\limits_0^{3a} x\psi^{(0)^2}\,ds = a.$$

Поправочная функция $\psi_x^{(1)}$ должна удовлетворять уравнению (1) и дополнительным условиям:

$$\psi_x^{(1)}(s) = \psi_x^{(1)}(6a + s), \qquad \int\limits_0^{3a} \psi^{(0)}\psi_x^{(1)} ds = 0.$$

В вершинах A_2 и A_3 требуется непрерывность $\psi_x^{(1)}$ и ее первой производной по s. Функция $\psi_x^{(1)}$, являющаяся поправкой к $\psi^{(0)}$, должна обладать такой же, как $\psi^{(0)}$, четностью по отношению к замене s на $6a - s$.

Для нечетных функций:

$$\psi_{x;\,u}^{(1)}(0) = \psi_{x;\,u}^{(1)}(3a) = 0.$$

Для четных функций должна обращаться в нуль производная по s при $s = 0$ и $s = 3a$:

$$\psi_{x;\,g}^{(1)\prime}(0) = \psi_{x;\,g}^{(1)\prime}(3a) = 0.$$

После отыскания функций $\psi_x^{(1)}$, удовлетворяющих всем поставленным выше требованиям, вычисляем поляризуемость α данной орбиты

$$\alpha = -4\int\limits_0^{3a} x\psi^{(0)}\psi_x^{(1)} ds.$$

Для основного состояния поляризуемость

$$\alpha_{0g} = \frac{91}{60}a^4. \tag{5}$$

Для четных возбужденных состояний поляризуемость

$$\alpha_{kg} = -\frac{3a^4}{4k^2\pi^2}\left[5 + \frac{135}{2k^2\pi^2} + \frac{9}{k\pi}\left(1 + \frac{117}{8k^2\pi^2}\right)\sin\frac{2k\pi}{3} + \frac{27}{k^2\pi^2}\cos\frac{2k\pi}{3}\right]. \tag{6}$$

Для нечетных состояний поляризуемость

$$\alpha_{ku} = -\frac{3a^4}{4k^2\pi^2}\left[5 - \frac{81}{2k^2\pi^2} - \frac{9}{k\pi}\left(1 + \frac{99}{8k^2\pi^2}\right)\sin\frac{2k\pi}{3} - \frac{27}{k^2\pi^2}\cos\frac{2k\pi}{3}\right]. \tag{7}$$

В основном состоянии поляризуемость π-электронов молекулы бензола (в плоскости кольца)

$$\alpha_\pi = 2(\alpha_{0g} + \alpha_{1g} + \alpha_{1u}) = 47.$$

Оценивая вклад σ-связей по аддитивной схеме, получим для полной поляризуемости углерод-углеродных связей бензола в плоскости кольца величину около 77 ат. ед., которая значительно больше опытного значения 55,3 [4]. Расхождение с опытом обусловлено главным образом тем, что в принятой модели π-электроны совершенно свободно двигаются по контуру молекулы.

Приближенные формулы

Сопоставим результаты расчета поляризуемости по точной формуле с результатами, которые получаются при использовании приближенных формул.

Пользуясь разложением поправочной функции $\psi^{(1)}$ в ряд по невозмущенным функциям $\psi_k^{(0)}$, можно прийти к известному выражению для компоненты α_{xy} тензора поляризуемости k-й орбиты:

$$(\alpha_{xy})_k = 2 \sum_n{}' \frac{x_{kn} y_{nk}}{E_n^0 - E_k^0}, \tag{8}$$

и аналогичным выражениям для других компонент. Опуская значки x и y, формулу (8) перепишем так:

$$\alpha_k = \sum_n{}' \alpha_{kn},$$

где

$$\alpha_{kn} = 2 \frac{x_{kn} y_{nk}}{E_n^0 - E_k^0}. \tag{9}$$

Заметим, что

$$\alpha_{kn} = -\alpha_{nk}. \tag{10}$$

Если $2m$ электронов занимают m низших энергетических состояний рассматриваемой системы, то полная поляризуемость

$$\alpha = 2 \sum_{k=1}^{m} \alpha_k = 2 \sum_{k=1}^{m} \sum_{n=m+1}^{\infty} \alpha_{kn}, \tag{11}$$

члены с $n < m+1$ взаимно уничтожаются в силу (10). При учете в (11) лишь одного члена, соответствующего переходу с минимальным возбуждением, получим приближенную формулу

$$\alpha \approx 2\alpha_{m,\, m+1}. \tag{12}$$

Формула (12) для продольной поляризуемости π-электронов в полиенах $C_{2m}H_{2m+2}$ принимает вид:

$$\alpha_{xx} = \frac{6144 m^6 (m+1)^2 a^4}{\pi^6 (2m+1)^5}. \tag{13}$$

Эта формула хорошо передает для металлической модели значение продольной поляризуемости ряда полиенов.

В таблице сопоставлены значения α_{xx}, найденные по приближенной формуле (13), и точные значения, вычисленные в [1].

При вычислении поперечной поляризуемости π-электронов в бутадиене недостаточно учитывать лишь один переход с минимальным возбуждением, так как приближенное значение $\alpha_{yy} = 2(\alpha_{yy})_{23} = 0{,}0306 a^4 = 1{,}4$ заметно отличается от точного значения $\alpha_{yy} = 0{,}0568\, a^4 = 2{,}6$. Приближенный результат хорошо согласуется с точным, если учесть не только переход $2 \to 3$, но также переходы $1 \to 4$ и $2 \to 5$:

$$2[(\alpha_{yy})_{23} + (\alpha_{yy})_{14} + (\alpha_{yy})_{25}] = 0{,}0560 a^4 = 2{,}4.$$

Приближенное значение $\alpha_{xy} = (\alpha_{xy})_{23} = 8{,}7$ удовлетворительно согласуется с точным $\alpha_{xy} = 9{,}0$.

Если при расчете поляризуемостей $(\alpha_{xx})_{k,\,g}$ и $(\alpha_{xx})_{k,\,u}$ орбит π-электронов в модели бензольного кольца воспользоваться формулой (11) и рассматривать лишь переходы с минимальным возбуждением, то получим приближенное выражение

$$\alpha_\pi = 2\,[(\alpha_g)_{12} + (\alpha_u)_{12}]. \qquad (14)$$

Согласно (14) для шестиугольной модели $\alpha_\pi = 972a^4/\pi^6 = 46{,}2$ ат. ед. вместо точного значения 47,0. Для круговой модели по (14) получается точное значение $\alpha_\pi = 108a^4/\pi^4 = 50{,}7$ ат. ед. [1], поскольку другие переходы в круговой модели запрещены.

2m	Значение α_{xx}	
	приближ.	точное
4	53,7	54,2
6	202	204
8	506	513
10	1020	1032

Заметим, что в тех случаях, когда хорошо оправдывается приближенная формула (12), должно иметь место простое соотношение между средней поляризуемостью π-электронов $\bar{\alpha}_\pi = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$ и силой осциллятора для перехода с минимальным возбуждением

$$f_{m,\,m+1} = \frac{2}{3}(E_{m+1} - E_m)\,[(x_{m,\,m+1})^2 + (y_{m,\,m+1})^2 + (z_{m,\,m+1})^2],$$

$$\bar{\alpha} = \frac{2f_{m,\,m+1}}{(E_{m+1} - E_m)^2} \qquad (15)$$

Согласно результатам расчетов [5], [6] и др., частоты переходов с минимальным возбуждением, вычисленные по металлической модели, удовлетворительно согласуются с опытом, тогда как теоретические значения сил осцилляторов примерно вдвое выше экспериментальных. Можно думать, что приблизительно в таком же отношении завышены теоретические значения поляризуемости π-электронов.

Наконец укажем, что известная приближенная формула Кирквуда [7]

$$(\alpha_{xx})_k = 4\,[(x^2)_{kk} - (x_{kk})^2]^2,$$

очевидно, непригодна для тех состояний π-электронов в металлической модели, поляризуемость которых отрицательна.

Выводы

1. Компоненты тензора поляризуемости π-электронов молекулы *транс*-бутадиена, вычисленные на основе металлической модели в системе координат, отнесенной к осям симметрии (оси x и $y — S_2$, причем ось x проходит через середины углерод-углеродных связей; ось $z — C_2$, равны в ат. ед.:

$$(\alpha_{xx})_\pi = 54{,}0; \quad (\alpha_{yy})_\pi = 2{,}6; \quad (\alpha_{xy})_\pi = 9{,}0.$$

2. Для π-электронной поляризуемости молекулы бензола при помощи шестиугольной модели получено значение $\alpha_\pi = 47{,}0$ (круговая модель дает $\alpha_\pi = 50{,}7$).

3. Показано, что приближенная формула, учитывающая лишь переход с минимальным возбуждением, хорошо оправдывается применительно к α_π бензола, а также $(\alpha_{xx})_\pi$ и $(\alpha_{xy})_\pi$ бутадиена. Приближенное значение $(\alpha_{yy})_\pi$ бутадиена согласуется с точным при дополнительном учете двух следующих по величине переходов.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила
5.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Адамов, И. С. Милевская, Докл. АН СССР, 109, 57, 1956.
2. Т. К. Ребане, Вестн. ЛГУ, вып, 2, № 10, 20, 1957.
3. М. Ф. Вукс, Оптика и спектроскопия, стр. 494—501, 1957.
4. К. С. Denbigh. Trans. Faraday Soc. 36, 936, 1940.
5. Т. Н. Рекашева, Ж. физ. химии, 28, 1129, 1954.
6. Т. Н. Рекашева. Ж. физ. химии, 30, 1278, 1956.
7. J. Kirkwood, Phys. Z., 33, 57, 1932.

CALCULATION OF THE ELECTRON POLARIZABILITY TENSOR FOR BUTADIENE AND BENZENE MOLECULES

M. N. Adamov (Leningrad)

Summary

Previously (1) the exact values within the limits of a simplified metallic model have been calculated for the longitudinal polarizability of Π-electrons in the polyenes $C_{2m}H_{2m+2}$ and of the π—electron polarizability of benzene obtained on substituting the hexagonal ring by an isoperimetric circle. In the present study the metallic model is used for the complete calculation of the π — electron polarizability tensor for butadiene molecules. In addition this property has been calculated for the benzene ring using the hexagonal model. From a comparison of the theoretical and experimental results one may conclude that the metallic model yields excessively high values for the π—electron polarizability. The divergence from experiment is due mainly to the fact that according to the proposed model the π — electrons move freely along the circumference of the molecule. A discussion has been presented of formulas usually employed in calculations of polarizability.

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ АДСОРБЦИИ БРОМА И ЙОДА МИНЕРАЛЬНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДОВ И СУЛЬФАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Е. И. Ахумов и Б. Я. Розен

Как было установлено одним из нас [1], на адсорбцию брома и йода из водных растворов на минеральных адсорбентах значительное влияние оказывают, наряду с органическими примесями, и различные неорганические соли особенно хлориды и сульфаты натрия, калия, магния и кальция, которые являются главнейшими компонентами в морских, озерных и подземных соленых водах, что имеет большое значение как для геохимии брома и йода, так и для йодобромного производства.

В настоящей статье рассматриваются подмеченные нами некоторые эмпирические закономерности по адсорбции брома и йода из водных растворов в присутствии различных количеств хлоридов и сульфатов натрия и калия (0; 1; 3; 5; и 10 вес.%) минеральными адсорбентами, близкими по составу к природным. Нами были использованы: силикагель SiO_2, окись алюминия (диаспор, $Al_2O_3 \cdot H_2O$), гидрат окиси алюминия (гидраргиллит, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) [2], каолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Опыты по адсорбции проводились при 20° С по общепринятой стандартной методике [3]: титрование раствора, содержащего галоген, до введения адсорбента и после установления адсорбционного равновесия. Исследования велись с тремя параллельными пробами. Точность данных около 2%. Введем величину относительной адсорбции, равную

$$\alpha_n = \frac{a_n}{a_0}, \qquad (1)$$

где n — количество вес.% соли (хлорида или сульфата натрия или калия) в растворе, a — адсорбция галогена G (брома или йода) из раствора, выраженная в миллиграммах галогена на 1 *г* адсорбента.

Очевидно, что при $n = 0, \alpha_0 = 1$, т. е. адсорбция галогена из раствора, не содержащего соли, принята за единицу.

На основании полученных нами опытных данных построены графики зависимости относительной адсорбции брома (или йода) из раствора в присутствии солей калия от относительной адсорбции брома (или йода) из раствора в присутствии солей натрия, т. е. функции вида

$$\alpha^{(G)}_{K^{\bullet}, n} = f(\alpha^{(G)}_{Na^{\bullet}, n}). \qquad (2)$$

Как видно из рис. 1 и 2, функция (2) с достаточной степенью точности имеет вид:

$$\frac{\alpha^{G}_{K^{\bullet}, n} - 1}{\alpha^{(G)}_{Na^{\bullet}, n} - 1} = \text{const}, \qquad (3)$$

т. е. относительная адсорбция брома (или йода) в присутствии солей калия изменяется линейно от относительной адсорбции брома (или йода) в присутствии солей натрия.

Сопоставляя прямые на рис. 1 и 2, видим, что угловой коэффициент A наклона этих прямых к оси абсцисс в пределах точности эксперимента

юду одинаков. Отсюда приходим к выводу, что

$$A = \frac{\alpha_{K^{\bullet}, n} - 1}{\alpha_{Na^{\bullet}, n} - 1} = \text{const}, \quad (4)$$

е. величина A есть постоянная, не зависящая ни от природы адсорбтива (бром или йод), ни от природы адсорбента (окись кремния, окись алюминия и пр.), что объясняется близкими значениями активностей ионов натрия и калия.

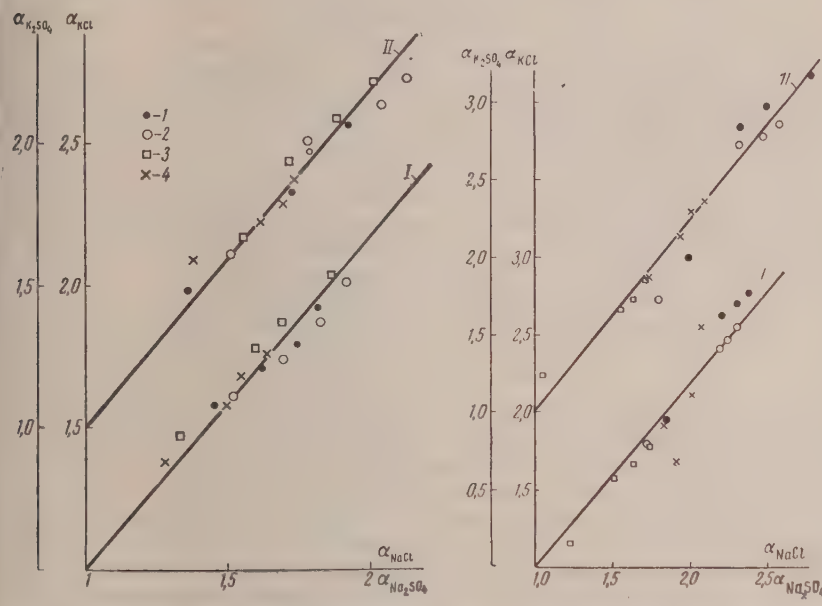


Рис. 1. Влияние хлоридов и сульфатов натрия и калия на относительную адсорбцию брома: *I* — хлориды; *II* — сульфаты; *1* — силикагель; *2* — окись алюминия; *3* — гидрат окиси алюминия; *4* — каолин

Рис. 2. Влияние хлоридов и сульфатов натрия и калия на относительную адсорбцию йода: *I* — хлориды; *II* — сульфаты; точки имеют тот же смысл, что и на рис. 1

Уравнение (4) удобно представить в следующем виде:

$$\alpha_{K^{\bullet}, n} = 1 + A(\alpha_{Na^{\bullet}, n} - 1),$$
$$\alpha_{Na^{\bullet}, n} = 1 + \frac{\alpha_{K^{\bullet}, n} - 1}{A}, \quad (5)$$

т. е. зная относительную адсорбцию галогена (брома или йода) из водного раствора в присутствии одной соли, можно вычислить его относительную адсорбцию из водного раствора в присутствии того же количества другой соли.

Найденная зависимость с успехом может быть использована для ряда практических расчетов.

Выводы

1. Рассмотрены эмпирические закономерности по адсорбции брома и йода из водных растворов в присутствии различных количеств хлоридов или сульфатов натрия или калия, минеральными адсорбентами: силикагель, окись алюминия, гидрат окиси алюминия (старый), каолин.

2. Введена величина относительной адсорбции как отношение адсор-
ции галогена из водных растворов в присутствии солей к адсорбции га-
гена из водного раствора, не содержащего солей.

3. Установлено, что относительная адсорбция брома (или йод
в присутствии солей калия изменяется линейно от относительной а
сорбции брома (или йода) в присутствии солей натрия.

Поступила
6.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Розен, Докл. АН СССР, 81, 243, 1951.
2. R. Fricke und K. Meyring, Z. anorgan. und aeegem. Chem., 241, 269, 193
3. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, Госхим-
дат, 1932, стр. 147.

ON CORRELATIONS IN THE ADSORPTION OF BROMINE AND IODINE BY MINERAL ADSORBENTS IN THE PRESENCE OF THE CHLORIDES AND SULFATES OF SODIUM AND POTASSIUM

E. I. Akhumov*, and *B. Ya. Rosen* *(Leningrad)

Summary

A discussion has been made of empirical correlations in the adsorption of bromi
and iodine from aqueous solutions in the presence of various quantities of chlorid
or sulfates of sodium or potassium by the mineral adsorbents: quartz sand, aluminu
oxide, aluminum hydroxide (aged) and kaolin.

The quantity «relative adsorption» has been introduced, defined as the ratio of the hal
gen adsorption from aqueous solution in the presence, to that in the absence of salt
The relative adsorption of bromine (or iodine) in the presence of potassium salts w
ound to change linearly with change in the relative adsorption of bromine (or iodine) i
the presence of sodium salts.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII *1958* *№ 9*

ДИФФУЗИЯ У ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА, НАХОДЯЩЕГОСЯ В ЖИДКОСТИ

Н. Н. Веригин

При строительстве плотин и других гидротехнических сооружений ередко возникает вопрос о растворении в воде различных горных пород, алегающих в основании и береговых примыканиях сооружений. Не менее ущественен также вопрос о коррозии бетона под водой вследствие растворения свободной извести и других его составляющих. В обоих этих лучаях растворение чаще всего происходит в диффузионной области 1—3], когда скорость процесса определяется диффузией растворимого ещества у поверхности породы или бетона. В связи с этим представляет нтерес рассмотрение диффузии у поверхности неоднородного твердого ела, находящегося в жидкости и состоящего из растворимого и практиески нерастворимого вещества.

Примем, что растворение тела и диффузия растворенного вещества его поверхности происходят при постоянных температуре и давлении при отсутствии каких-либо химических и физико-химических факторов, сложняющих реакцию растворения. Будем также считать, что рассматриваемое твердое тело является непроницаемым, и потому растворение роисходит только на его поверхности.

При принятых ограничениях явление растворения твердого тела в кидкости можно рассматривать как процесс диффузии вещества из пораничного слоя, имеющего концентрацию предельного насыщения c_m, окружающую тело жидкость с начальной концентрацией вещества c_0 рис. 1).

Мы рассмотрим два случая растворения:

1) при отсутствии вынужденной или свободной конвекции в жидкости случай «чистой диффузии»);

2) при наличии вынужденной конвекции, происходящей вдоль поверхности твердого тела с весьма большой скоростью (случай «идеальной конвекции»).

В первом случае при прочих равных условиях скорость растворения будет меньше, чем при наличии конвекции. Этот случай представляет интерес в условиях, когда скорость конвекции жидкости значительно меньше скорости диффузии (т. е. при малых значениях критерия Пекле).

Во втором случае при прочих равных условиях скорость растворения будет большей, чем в первом. Изучение этого случая является существенным для условий, когда скорость конвекции жидкости значительно выше скорости диффузии (при больших значениях критерия Пекле). Этот случай представляет специальный интерес при растворении неоднородного тела, у поверхности которого возникает зона коррозии.

Рассматриваемая задача для однородного твердого тела изучалась Нойесом и Уитни [4], Нернстом, Бруннером и Толочко [5], а также другими исследователями. Для неоднородного тела краевые условия на движущейся границе зоны коррозии принципиально аналогичны условиям, рассматривавшимся в указанных выше работах. Эти условия известны также в ряде задач теории теплопроводности, теории кристаллизации,

гидродинамики, теории горения. Условия такого рода принимаютс: например, в задаче Ляме и Клапейрона о промерзании воды в реках [6 в задаче о росте кристаллов [7, 8], в задаче о фильтрации двух жидкосте различной вязкости [9, 10] и в других случаях.

Особенностью данной задачи о растворении неоднородного тела я: ляется то обстоятельство, что нелинейные краевые условия на грани

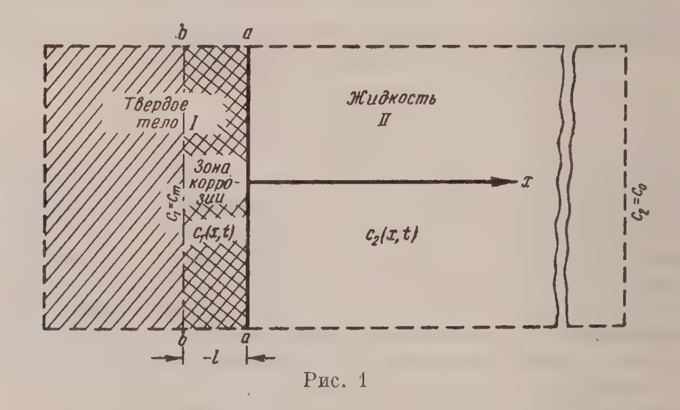


Рис. 1

зоны коррозии ставятся одновременно с условием непрерывности кон центрации и диффузионного потока на поверхности тела (краевые услови IV рода). Кроме того, при конвекции с большой скоростью эти услови дополняются нелинейными условиями несколько иного вида, имеющим место на движущейся границе зоны конвекции.

Растворение твердого тела при отсутствии конвекции в жидкости

При растворении твердого тела в жидкости кинетика процесса суще ственным образом зависит от степени однородности тела. В соответстви с этим можно выделить следующие два случая:

1) твердое тело неоднородно и состоит из растворимого вещества в ко личестве ξ, непрерывно распределенного в массе тела, и практическ нерастворимого вещества в количестве $1 - \xi$ (ξ — в долях единицы объ ема);

2) твердое тело однородно и целиком состоит из растворимого в данно жидкости вещества ($\xi = 1$).

В первом случае процесс растворения происходит следующим обра зом: вблизи внешней границы твердого тела *aa* (рис. 1) возникает пори стая зона частичного растворения (или коррозии) толщиной l, внутр которой вещество тела в количестве ξ растворено и вынесено диффузион ным потоком из твердого тела в жидкость. Внешней границей зоны частич ного растворения является поверхность тела *aa*; внутренней ее границе служит диффузионный слой *bb* (рис. 1), образующийся в растворимо веществе на глубине l от поверхности тела (на дне пор). Толщина зон коррозии l увеличивается с течением времени, так как ее внутрення граница перемещается вглубь твердого тела. При этом в зоне коррози диффузия тормозится вследствие сопротивления диффузионному потоку оказываемого практически нерастворимою частью тела. Поэтому коэф фициент диффузии растворимого вещества D в зоне коррозии уменьшаетс до ηD, где η— коэффициент, зависящий от пористости этой зоны Для практически нерастворимого тела ($\xi = 0$) коэффициент $\eta = 0$ а для однородного растворимого тела ($\xi = 1$) коэффициент $\eta = 1$.

Во втором случае ($\xi = 1$) твердое тело на глубину l от его поверхно сти полностью растворяется в жидкости. Ввиду этого пористая зона ча стичного растворения (коррозии) здесь отсутствует. Вместо нее имеетс

на полного растворения длиною l, где ранее находившееся вещество ердого тела целиком растворено, вынесено диффузионным потоком из ла в окружающую жидкость и заменено жидкостью. Зона полного расворения с внешней стороны ограничивается поверхностью твердого ла aa при времени $t = 0$, а с внутренней стороны — той же поверхноью в момент времени $t > 0$. Зона полного растворения, как и зона корозии, с течением времени возрастает, так как внешняя граница тела, мере его растворения в жидкости, перемещается влево (рис. 1). В зоне олного растворения вещества коэффициент диффузии, как и в окружаюей жидкости, равен D (а не ηD, как в зоне коррозии). Ввиду этого обасть полного растворения и граничащая с ней жидкость сливаются одну единую зону. Второй случай получается из первого при $\xi = 1$ $\eta = 1$.

Расположим начало координат на внешней границе плоской стенки будем рассматривать отдельно область I, где диффузия происходит порах растворяющегося тела, и область II, где диффузия происходит жидкости, смачивающей тело (рис. 1).

Тогда задача о растворении плоского тела ставится следующим обраом: требуется найти функции $c_1(x, t)$ и $c_2(x, t)$, удовлетворяющие уравениям:

$$\eta D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} = \frac{\partial c_1}{\partial t} \qquad (0 > x > -l), \tag{1}$$

$$D \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} = \frac{\partial c_2}{\partial t} \qquad (0 < x < \infty), \tag{2}$$

выполняющие следующие условия:

на неподвижной границе между телом и жидкостью

$$c_1(0, t) = c_2(0, t), \tag{3}$$

$$D\xi\eta \frac{\partial c_1(0, t)}{\partial x} = D \frac{\partial c_2(0, t)}{\partial x}; \tag{4}$$

на перемещающейся границе растворения (коррозии) тела

$$\frac{dl}{dt} = -\frac{D}{\delta}\eta \frac{\partial c_1(-l, t)}{\partial x}, \tag{5}$$

$$c_1(-l, t) = c_m = \text{const}; \tag{6}$$

на внешней границе жидкости

$$c_2(\infty, t) = c_0 = \text{const}; \tag{7}$$

начальное условие в жидкости

$$c_2(x, 0) = c_0, \tag{8}$$

где x — координата, t — время, D — коэффициент диффузии, ξ — содержание растворимого вещества, δ — его удельный вес, c_m — концентрация предельного насыщения, $l = l(t)$ — глубина зоны коррозии.

Как следует из предыдущего, условия (3) и (4) выражают собою непрерывность концентрации и потока (весового расхода) растворенного жидкости вещества на границе твердого тела с жидкостью. Условия (6) (7) констатируют постоянство концентрации солей на границе растворения и в бесконечности. Условие (5) выражает равенство между скоростью диффузии и скоростью растворения.

Если уравнение (6) дифференцировать по t, то с учетом (5) получим иную форму кинематического условия на перемещающейся границе растворения тела, т. е.

$$\frac{\partial c_1}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{D\eta}{\delta}\left[\frac{\partial c_1(-l, t)}{\partial x}\right]^2 + \frac{\partial c_1(-l, t)}{\partial t} = 0. \tag{9}$$

Из (9) видно, что условие (5) нелинейно.

Отметим, что при решении задач условие на движущейся границ можно принимать в форме (5) или в форме (9). При этом условие (6 остается необходимым в обоих случаях, хотя оно и было использовано пр выводе уравнения (9).

Решения уравнений (1) и (2), удовлетворяющие поставленным усло виям, будут

$$c_1 = A_1 + B_1\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D\eta t}}\right), \tag{10}$$

$$c_2 = A_2 + B_2\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \tag{11}$$

где

$$\Phi(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\lambda e^{-y^2}dy$$

и $A_1 B_1$, A_2, B_2 — постоянные.

Подставляя (10) и (11) в (3) и (4), получим

$$A_1 = A_2; \qquad B_2 = B_1\xi\sqrt{\eta}. \tag{12}$$

Вводя (10) и (11) в соотношения (6) — (8), найдем

$$c_m = A_1 - B_1\Phi\left(\sqrt{\frac{\gamma}{\eta}}\right), \tag{13}$$

$$c_0 = A_2 + B_2, \tag{14}$$

где

$$\gamma = \frac{l^2}{4Dt}. \tag{15}$$

Решая уравнения (12) — (14) относительно постоянных A_1, B_1, A_2, B_2, найдем

$$B_1 = -\frac{c_m - c_0}{\Phi\left(\sqrt{\frac{\gamma}{\eta}}\right) + \xi\sqrt{\eta}}; \quad B_2 = -\frac{\xi\sqrt{\eta}(c_m - c_0)}{\Phi\left(\sqrt{\frac{\gamma}{\eta}}\right) + \xi\sqrt{\eta}};$$
$$A_1 = A_2 = c_0 + \xi\sqrt{\eta}(c_m - c_0)\frac{1}{\Phi\left(\sqrt{\frac{\gamma}{\eta}}\right) + \xi\sqrt{\eta}}. \tag{16}$$

Из (16) следует, что величина γ не зависит от x, t и является постоянной. Поэтому из (15) имеем

$$\frac{dl}{dt} = \sqrt{\frac{D\gamma}{t}}. \tag{17}$$

Подставляя (10) и (17) в (5), получим

$$P = \sqrt{\frac{\pi\gamma}{\eta}}\, e^{\gamma/\eta}\left[\Phi\left(\sqrt{\frac{\gamma}{\eta}}\right) + \xi\sqrt{\eta}\right], \tag{18}$$

где

$$P = \frac{c_m - c_0}{\delta}. \tag{19}$$

При $\xi = 0$ и $\eta = 0$ в (18) будет $\gamma = 0$.

Подставляя значения постоянных из (16) в (10) и (11), окончательно получаем

$$c_1 = (c_m - c_0)\frac{\xi\sqrt{\eta} - \Phi(x/2\sqrt{D\eta t})}{\xi\sqrt{\eta} + \Phi(\sqrt{\gamma/\eta})} + c_0; \tag{20}$$

$$c_2 = \frac{(c_m - c_0)\,\xi\sqrt{\eta}}{\xi\sqrt{\eta} + \Phi(\sqrt{\gamma/\eta})}\left[1 - \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] + c_0, \tag{21}$$

где γ находится из (18). Кроме того, из (15) имеем

$$l = 2\sqrt{D\gamma t}. \tag{22}$$

Для значений $\gamma/\eta < 0{,}05$ можно принять $e^{\gamma/\eta} \approx 1$ и $\Phi(\sqrt{\gamma/\eta}) \approx 2\sqrt{\gamma/\pi\eta}$. Тогда для параметра γ из (18) получим

$$\gamma = \frac{\pi}{16}(\eta\xi)^2\left[\sqrt{1 + \frac{8}{\pi}\frac{P}{\eta\xi^2}} - 1\right]. \tag{23}$$

При $P/\eta\xi^2 \leqslant 0{,}04$ с точностью до 5% вместо (23) будет

$$\gamma = \frac{1}{\pi}\left(\frac{c_m - c_0}{\delta\xi}\right)^2 = \frac{1}{\pi}\left(\frac{P}{\xi}\right)^2. \tag{24}$$

Для однородного тела ($\xi = 1$, $\eta = 1$) это выражение можно получить, если пренебречь нелинейным условием на границе растворения (5) и считать эту границу неподвижной. Тогда диффузия растворимого вещества будет происходить в соответствии с известным решением линейной задачи теории диффузии для полуограниченной среды, а именно:

$$c = (c_m - c_0)\left[1 - \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] + c_0; \tag{25}$$

откуда толщина слоя растворенного вещества l равна

$$l = -\frac{D}{\delta}\int_0^t \left|\frac{\partial c}{\partial x}\right|_{x=0} dt = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{D}{\delta}(c_m - c_0)\int_0^t \frac{dt}{2\sqrt{Dt}} = 2\sqrt{D\gamma t}, \tag{26}$$

где

$$\gamma = \frac{P^2}{\pi}. \tag{27}$$

Отсюда следует, что игнорирование нелинейного условия на границе растворения, приводящее к приближенному решению (25), обеспечивает достаточную точность расчета лишь при $\xi\,\eta$, $\eta = 1$ и $\Pi P/\eta\xi^2 \leqslant 0{,}04$.

Величины γ при $\xi = 1$ и $\eta = 1$, найденные из (18), приводятся в таблице.

P	0,001	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
$\gamma \cdot 10^{-6}$	3,2	32	120	480	1100	1200	2800

Из таблицы видно, что при малых P величины γ приблизительно пропорциональны величинам P.

Растворение неоднородного твердого тела при вынужденной конвекции в жидкости

Рассмотрим растворение неоднородного твердого тела в условиях вынужденной конвекции жидкости (рис. 2). Будем считать, что скорость конвекции, по сравнению со скоростью диффузии, весьма велика. Тогда концентрация вещества в жидкости, движущейся вдоль поверхности тела, может считаться постоянной и равной начальной концентрации c_0. В этом

случае при растворении неоднородного тела существуют три област[illegible] область коррозии (I) длиною l, где концентрация $c(x, t)$ изменяется от [illegible] на границе коррозии до $c_1(0, t)$ на границе тела с жидкостью, облас[illegible] диффузии растворенного вещества (II) длиною l_1, где концентрация м[illegible] няется от $c_1(0, t)$ на границе тела с жидкостью до $c_2(l_1, t)$ на границе ди[illegible] фузии и область конвекции (III), где концентрация всюду постоянна

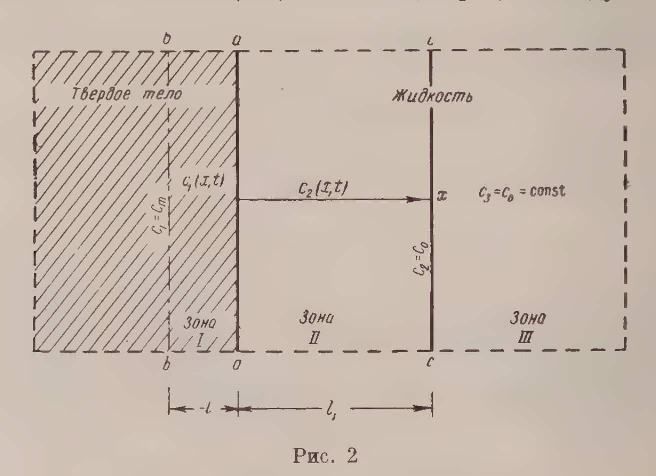


Рис. 2

равна c_0. В областях I и II скорость конвекции, ввиду ее малости, при нимается равной нулю, а в области III эта скорость считается весьма большой. Граница коррозии ($x = -l$) и граница области диффузии ($x = l_1$) со временем перемещаются, удаляясь от начального их положения при времени $t = 0$ ($x = 0$).

Рассматриваемая задача ставится таким образом:

Требуется найти функции $c_1(x, t)$ и $c_2(x, t)$, удовлетворяющие соответственно уравнениям (1) и (2). Эти функции должны выполнять условия: на границе коррозии (5), (6) и на границе между телом и жидкостью (3), (4); на границе между областями диффузии и конвекции имеем

$$c_2(l_1, t) = c_0 = \text{const}; \tag{27}$$

$$c_2(l_1, t)\frac{dl_1}{dt} = -D\frac{\partial c_2(l_1, t)}{\partial x}, \tag{28}$$

где l_1 — длина зоны диффузии. Начальное условие здесь не ставится, так как при $t = 0$ области I и II отсутствуют (вырождаются в прямую). Решение этой задачи аналогично (10) и (11). Условия (3), (4) и (6) приводят к уравнениям (12) и (13). Из условия (5) имеем

$$B_1 = -\delta\sqrt{\frac{\pi\gamma}{\eta}}\,e^{\gamma/\eta}, \tag{29}$$

где

$$\gamma = \frac{l^2}{4Dt}. \tag{30}$$

В соответствии с (27) и (28) вместо уравнения (14) будем иметь

$$c_0 = A_2 + B_2\Phi(\sqrt{\gamma_1}); \tag{31}$$

$$B_2 = -c_0\sqrt{\pi\gamma_1}e^{\gamma_1}, \tag{32}$$

где

$$\gamma_1 = \frac{l_1^2}{4Dt}\ , \tag{33}$$

Решая совместно уравнения (12), (13) и (31), находим

$$B_1 = -\frac{c_m - c_0}{\Phi(\sqrt{\gamma/\eta}) + \xi\sqrt{\eta}\,\Phi(\sqrt{\gamma_1})}\ ; \tag{34}$$

$$B_2 = -\frac{\xi\sqrt{\eta}\,(c_m - c_0)}{\Phi(\sqrt{\gamma/\eta}) + \xi\sqrt{\eta}\,\Phi(\sqrt{\gamma_1})}\ ; \tag{35}$$

$$A_1 = A_2 = c_0 + \frac{\xi\sqrt{\eta}\,(c_m - c_0)\,\Phi(\sqrt{\gamma_1})}{\Phi(\sqrt{\gamma/\eta}) + \xi\sqrt{\eta}\,\Phi(\sqrt{\gamma_1})}\ . \tag{36}$$

Подставляя эти значения B_1 и B_2 в (29) и (32), получим уравнения для определения постоянных γ и γ_1:

$$P = \frac{c_m - c_0}{\delta} = \sqrt{\frac{\pi\gamma}{\eta}}\,e^{\gamma/\eta}\left[\Phi\left(\sqrt{\frac{\gamma}{\eta}}\right) + \xi\sqrt{\eta}\,\Phi(\sqrt{\gamma_1})\right]; \tag{37}$$

$$P_1 = \frac{c_m - c_0}{c_0} = \frac{1}{\xi}\sqrt{\frac{\pi\gamma}{\eta}}\,e^{\gamma_1}\left[\Phi\left(\sqrt{\frac{\gamma}{\eta}}\right) + \xi\sqrt{\eta}\,\Phi(\sqrt{\gamma_1})\right]. \tag{38}$$

При $c_0 = 0$ будет $\gamma_1 = \infty$, и величины γ, A_1, B_1, A_2 и B_2 совпадают с ранее найденными их значениями по (16) и (18). При $\gamma/\eta < 0{,}05$ и $\gamma/\eta < 0{,}05$ из (36) и (38) имеем

$$\gamma \approx \frac{1}{2}\,\frac{P\eta}{1 + \frac{\delta}{c_0}\eta\xi^2}\ ; \qquad \gamma_1 \approx \frac{1}{2}\,\frac{P_1}{1 + \frac{c_0}{\delta\eta\xi^2}}\ . \tag{39}$$

Выше мы предположили, что в зонах I и II конвекция отсутствует. Допустим теперь, что в зоне II также имеет место конвекция с весьма большой скоростью, и потому концентрация в ней постоянна и равна c_0.

Содержание растворимого вещества в массе тела будем считать малым (примерно $\xi < 0{,}1$). Тогда в зоне I конвекцией можно пренебречь и рассматривать здесь только диффузию, нормальную к внешней поверхности тела.

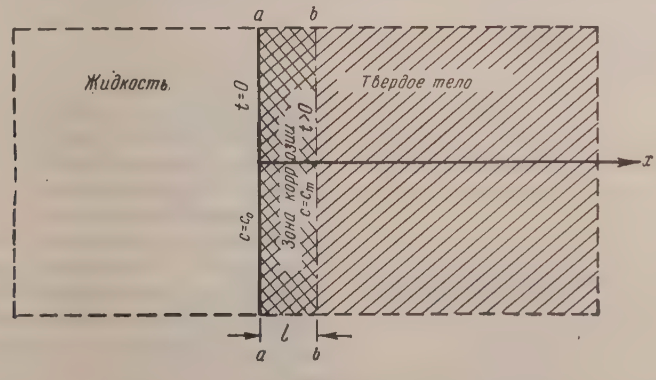


Рис. 3

Этот случай соответствует максимальной скорости растворения тела. При таких допущениях задача о растворении твердого тела в жидкости сводится к рассмотрению диффузии в зоне коррозии, ограниченной неподвижной внешней поверхностью тела aa (рис. 3), на которой концентрация постоянная ($c = c_0$), и поверхностью коррозии bb, перемещающейся

вглубь тела, причем концентрация на этой поверхности также постоянн и равна предельному насыщению ($c = c_m$).

В случае растворения плоской стенки рассматриваемая краевая зада ча ставится следующим образом: требуется найти функцию $c(x, t)$, удов летворяющую уравнению:

$$D\eta \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \qquad (0 < x < l(t)), \qquad (40$$

и следующим условиям:

на границе тела с жидкостью

$$c(0, t) = c_0 = \text{const}; \qquad (41$$

на движущейся границе коррозии

$$c(l, t) = c_m = \text{const}; \qquad (42$$

$$\delta \frac{dl}{dt} = D\eta \frac{\partial c(l, t)}{\partial x}. \qquad (43$$

В начальный момент времени $t = 0$ зона коррозии отсутствует, и поэтому начальное условие определяется равенством $c(0, 0) = c_0$.

Решение поставленной задачи находится так же, как и в рассмотрен ном выше случае растворения тела при отсутствии конвекции в жидкости

Оно имеет вид:

концентрация в зоне коррозии

$$c = c_0 + (c_m - c_0) \frac{\Phi(x / 2\sqrt{D\eta t})}{\Phi(\sqrt{\gamma / \eta})}; \qquad (44)$$

глубина зоны коррозии l

$$l = 2\sqrt{D\gamma t}; \qquad (45$$

параметр растворения (коррозии) γ

$$P = \frac{c_m - c_0}{\delta} = \sqrt{\pi \frac{\gamma}{\eta}} \Phi\left(\sqrt{\frac{\gamma}{\eta}}\right) e^{\gamma/\eta}. \qquad (46)$$

Это равенство получается также из (37) при $\gamma_1 \to 0$. Принимая для $\gamma/\eta < 0{,}05$, $e^{\gamma/\eta} \approx 1$ и $\Phi(\sqrt{\gamma/\eta}) \approx 2\sqrt{x/\pi\eta}$, вместо (46) будем иметь

$$\gamma = \frac{1}{2} P\eta. \qquad (47)$$

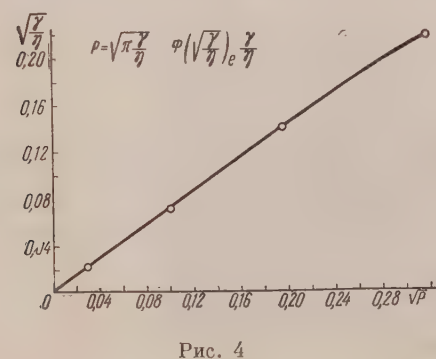


Рис. 4

Эта формула при $P \leqslant 0{,}025$ обеспечивает точность расчета до 5%. Значения параметра γ, вычисленные по уравнению (46), даны на рис. 4 в виде кривой $\gamma/\eta = f(P)$.

Растворение твердого тела при обычно встречающихся в природе и технике скоростях конвекции занимает промежуточное положение по отношению к рассмотренным предельным случаям (чаще всего, ближе ко второму случаю). Ввиду этого для оценки скорости растворения возможна интерполяция между предельными случаями.

Изложенное здесь рассмотрение вопроса о растворении твердого тела в условиях вынужденной конвекции жидкости является приближенным.

Действительная скорость растворения может быть несколько большей скорости, найденной по уравнению (45), поскольку это уравнение не учи-

ывает конвекции, происходящей внутри зоны коррозии. Вместе с тем ля малых моментов времени t действительная скорость растворения моет быть меньше скорости, вычисленной по уравнению (45), так как для их моментов истинная скорость реакции растворения меньше скорости иффузии, и потому растворение происходит уже за пределами диффуонной области.

Из сопоставления (47) с (24) видно, что отношение параметров γ при онвекции [$\gamma_к$ по (47)] и при свободной диффузии [$\gamma_д$ по (24)] равно

$$\frac{\gamma_к}{\gamma_д} = \frac{\pi}{2}\,\frac{\eta\xi^2}{P} = \frac{\pi}{2}\,\eta\xi^2\,\frac{\delta}{c_m - c_0}. \tag{48}$$

корость растворения тела (u) и удельный диффузионный поток с поверхости тела (q) согласно (22) и (45) будут

$$u = \frac{dl}{dt} = \sqrt{\frac{D\gamma}{t}}; \quad q = \delta\xi u = \delta\xi\sqrt{\frac{D\gamma}{t}}, \tag{49}$$

де поток q отнесен ко всей поверхности тела (включая растворимую нерастворимую ее части). Отношение скоростей растворения и диффуионных потоков в рассматриваемых предельных случаях будет

$$\frac{u_к}{u_д} = \frac{q_к}{q_д} = \sqrt{\frac{\gamma_к}{\gamma_д}} = \xi\sqrt{\frac{\pi}{2}\,\frac{\delta}{c_m - c_0}\,\eta} = \xi\sqrt{\frac{\pi}{2}\,\frac{\eta}{P}} \tag{50}$$

ычисления показывают, что $u_к/u_д$ изменяется существенно (например, ля гипса при $\xi = 0{,}1$ и $\eta = 1$ величина $u_к/u_д \approx 2 \div 4$). При $\xi < 0{,}1$ $\eta < 1$ ускорение растворения за счет конвекции может быть незначиельным ($u_к/u_д$ близко к единице).

Выводы

1. Рассмотрены два предельных случая растворения неоднородного вердого тела в жидкости (одномерная задача).

Первый случай соответствует свободной диффузии, второй — конвекции с весьма большой скоростью.

Исследование этих предельных случаев показывает, что повышение скорости растворения за счет конвекции жидкости вдоль поверхности тела зависит от отношения дефицита насыщения жидкости к плотности тела P, от степени однородности тела (содержания в нем растворимого вещества ξ) и от степени торможения диффузии в зоне коррозии, возникающей у поверхности тела (от величины коэффициэнта η).

При значениях $P < 0{,}025$ и $\xi < 0{,}1$ повышение скорости растворения под влиянием конвекции прямо пропорционально величинам ξ и $\eta/P^{0,5}$. При малых ξ и η даже в случае очень большой скорости конвекции, процесс растворения ускоряется незначительно.

2. Результаты исследования могут быть применены для оценки скорости коррозии бетона в подводных частях гидротехнических сооружений и конструкций, а также для определения скорости диффузионного растворения солей из горных пород, залегающих в основании сооружений. В случаях, когда бетон или растворимые породы основания сооружений граничат с малопроницаемыми глинистыми грунтами, скорость конвекции (фильтрации) обычно очень мала. Кроме того, часто малы и величины ξ и η. При таких условиях оценка скорости коррозии бетона и растворимых пород может производиться в соответствии с расчетной схемой свободной диффузии.

В случаях, когда бетон или растворимые породы граничат с водой или хорошо проницаемыми грунтами, скорость конвекции воды может

быть значительной. В таких условиях оценка скорости и интен сивности коррозии бетона и пород основания может быть выполнена в соот ветствии с расчетной схемой диффузии при весьма большой скорости конвек ции. При оценке коррозии бетона, граничащего с грунтом, коэффициен диффузии D должен приниматься с учетом диффузии в грунте. Тогд коэффициент η будет равен отношению коэффициентов диффузии в зон коррозии бетона и в грунте.

Научно-исследовательский
институт водоснабжения
Москва

Поступила
8.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической ки нетике, Изд-во АН СССР, 1947.
2. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, 1952.
3. Н. Я. Бубен и Д. А. Франк-Каменецкий, Ж. физ. химии, 20, 225, 1946.
4. Noyes and Whitney, J. Amer. Chem. Soc., 1897.
5. Brunner und Tolloczko, Z. phys. Chem., 1900.
6. Lame, Clapeyron, Ann. chim. et phys., 47, 250, 1831.
7. Г. П. Иванцов, Докл. АН СССР, 58, 567, 1947.
8. Б. Я. Любов, Докл. АН СССР, 60, 795, 1948.
9. Н. Н. Веригин, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., № 5, 674, 1952.
10. Л. И. Рубинштейн, Докл. АН СССР, 113, 50, 1957.

DIFFUSION AT THE SURFACE OF A SOLID IMMERSED IN A LIQUID

N. N. Verigin (Moscow)

Summary

Two limiting cases have been investigated of the uni-dimensional problem of the dissolution of a non-homogeneous solid in a liquid, namely on free diffusion and on convection at very high rates. It was found that the increase in the rate of solution due to convection of the liquid along the surface depends upon the ratio P of the saturation deficiency of the liquid to the density of the body, on the degree of homogeneity of the body (its content ξ of soluble matter) and upon the degree of retardation η of the diffusion in the corrosion zone appearing at the body surface. For $P<0.025$ and $\xi<0.1$ the increase in the rate of solution due to convection is directly proportional to the quantities ξ and $\sqrt{\eta/P}$. At small values of ξ, η, P even in case of large convection rates the solution process increases its rate insignificantly.

The results of the study may be applied in determining the rate of corrosion of concrete in the underwater parts of hydraulic structures and for determining the rate of the diffusion dissolution of salts from rocks embedded in the foundations of the structures.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

О МЕРКУРИРОВАНИИ ГРАФИТА

Р. Н. Смирнов

Берналлом [1] была установлена основная закономерность структуры макромолекулы графита — наличие плоских гексагональных сеток, упакованных в пачки, причем вторая сетка смещена по отношению к первой, а третья вновь повторяет положение первой. В последующие годы в исследованиях структуры графита было уделено большое внимание вопросу об искажениях в структуре. Эти искажения в структуре, учитывающие, что графит не является модификацией углерода, так как в его состав входят и другие элементы (H, O, Cl и даже железо [2]), можно классифицировать следующим образом.

1) Кроме обычного чередования сеток, существуют и другие типы чередования [3]. Франклин [4] установила наличие в графите азимутально неориентированных слоев и отдельных участков с трехмерной структурой.

2) Ряд исследователей [5—7] пришел к выводу о том, что не все размеры C — C связей в гексагональных сетках равны. По аналогии с короненом следует полагать, что размеры C — C связей на периферии сетки меньше, чем внутри нее [8].

Изложенное находит свое подтверждение в химии графита. В название всех известных производных графита, кроме окиси, входит слово «ламелярные», которое подчеркивает тот факт, что графит вступает в реакцию без разрушения сеток.

В качестве крайнего представителя ароматических поликонденсированных углеводородов графит в химических реакциях показывает ряд особенностей. При мягком сульфировании [9] графит образует сульфосоли, а не сульфокислоты, состава $C_nHSO_4 \cdot 2H_2SO_4$. Для сульфатов, нитратов, селенатов, арсенатов, ацетатов и пирофосфатов графита установлено, что анионы расположены между сетками над центрами бензольных ядер. В комплексах с $FeCl_3$ и $SbCl_3$ молекулы этих солей располагаются также над центрами бензольных ядер [10, 11]. Хлор, бром и йод дают с графитом производные типа $C_nBr \cdot 3Br_2$, в которых атомы галоида находятся над центрами бензольных ядер в ламелях [12]. Это же положение установлено и для металлоорганических производных графита $C_{16}Me$, C_8Me (Me = K, Cs, Rb) [13] и железа [2]. Во фторпроизводном графите $(CF)_n$ [14] атомы фтора расположены слоями между сетками графита однако, и в этом случае атомы фтора располагаются над центрами бензольных ядер. Таким образом изучение структуры всех известных ламелярных производных графитов привело химиков к выводу о своеобразии реакционной способности графитов, которая приводит нас к заключению, что в сетках графита наименьшая плотность электронного облака располагается над центрами бензольных ядер. Разные значения в стехиометрических соотношениях приводят нас к заключению, что имеется многообразие в плотностях электронного облака над различными центрами бензольных ядер, что равнозначно различным размерам C — C связей внутри сеток. Однако ламелярные соединения не дают нам возможности судить о реакционной способности периферийных атомов углерода в сетках. Для исследования их подвижности необходимо прибегнуть к топохимическим реакциям. Для этой цели нами была избрана реакция мер-

курирования графита ацетатом ртути, ранее для изучения графита н применявшаяся. В соответствии с данными Л. Г. Макаровой и А. Н. Не смеянова [15] при меркурировании графита путем нагревания его с ацетатом ртути в уксусной кислоте могут иметь место следующие реакции:

$$-C=C- + HgAc_2 \longrightarrow -\overset{\displaystyle Ac}{\overset{|}{C}}-\underset{\displaystyle HgAc}{\underset{|}{C}}-; \quad (1)$$

$$\rangle CH + HgAc_2 \longrightarrow \rangle CHgAc + HAc; \quad (2)$$

$$RH + HgAc_2 \xrightarrow{e_-} HgAc + R' + HAc; \quad (3)$$

$$RH + HgAc \xrightarrow{e_-} Hg_{мет} + R' + HAc. \quad (4)$$

Были исследованы графит, приготовленный из нефтяного кокса путем прокаливания его при 2000° (30 мин.) и 2300° (несколько суток) и неполностью графитированный нефтяной кокс (прокаливали при 1530° 30 мин.).

Характеристика образцов соответственно: а) содержание водорода порядка 0,04; 0,07; 0,09%; б) $d_{002} = 3{,}360$; 3,416; 3,430 Å (+0,002 Å); в) удельное электрическое сопротивление ρ $60 \cdot 10^{-4}$, $240 \cdot 10^{-4}$ Ω/*см* при давлении 30 *кг/см*² для фракции+2 *мм*; г) термическая э. д. с. + 2, + 20, + 14μV/градус. Для исследования кинетики реакции графит измельчался и отбиралась фракция от 60 до 80 меш.

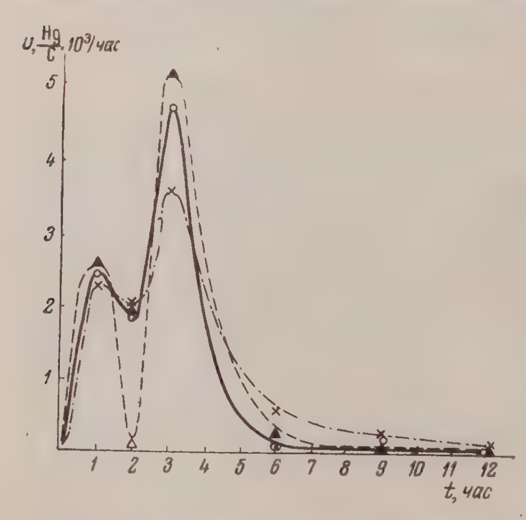


Рис. 1. Изменение скорости реакции меркурирования по времени

Изучение кинетики присоединения ацетата ртути к этим образцам проводилось в уксусной кислоте в изотермических условиях при 152±1° С. В ампулу бралось 5 *г* графита, 5 *г* ацетата ртути и 25 *мл* ледяной уксусной кислоты. Ампулы вкладывались в металлические футляры и помещались в масляную баню, снабженную терморегулятором. Для анализа одновременно брались две ампулы (параллельные опыты), обычно сходимость результатов анализа хорошая, однако, в отдельных случаях ставились повторные опыты. По окончании опыта содержимое ампулы разбавлялось водой, переносилось на фильтр, и осадок отмывался водой до отрицательной реакции на ион ртути. В фильтрате при помощи HCl одновалентная ртуть осаждалась в виде каломели, количество которой определялось весовым путем. Осадок с фильтра обрабатывался раствором брома в KBr при 35—40° С, 3 часа, а затем 30 мин. при 70°С для отщепления иона ртути от ртутноорганического производного графита

$$RHgAc + Br_2 \longrightarrow RBr + HgBrAc.$$

алее осадок переносили на фильтр и отмывали горячей водой до отри-ательной реакции на ион брома.

Бром удаляли кипячением фильтрата, а ион ртути осаждали в виде ульфида при помощи сероводорода. Как и следовало ожидать [15], наших условиях имеет место побочная реакция между ацетатом ртути уксусной кислотой или ацетатом ртути, которая осложняет определение тути в ртутноорганическом производном графита. Поэтому для опреде-ения поправочных коэффициентов ставились контрольные опыты. Было

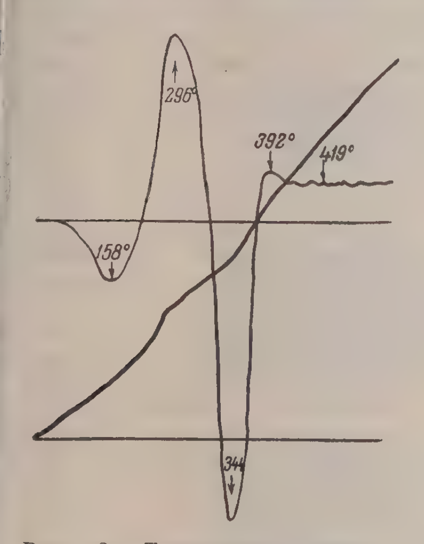


Рис. 2. Термограмма термического разложения меркурпроизводного мелкокристаллического графита

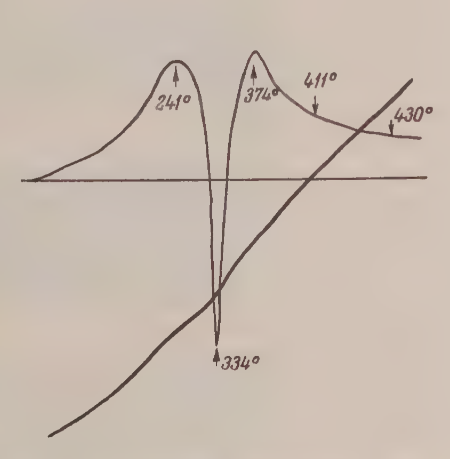


Рис. 3. Термограмма термического разложения меркурпроизводного крупнокристаллического графита

установлено, что по бромному методу содержание ртути в этом побочном продукте составляет 54,2%, а при определении по Адамсу 73,9%. Во всех опытах с графитами отмечено образование незначительных количеств металлической ртути. Результаты анализов в виде атомарных отношений $Hg/C \cdot 10^3$ приведены в таблице

Атомные отношения $Hg/C \cdot 10^3$

	1 час.	2 час.	3 час.	6 час.	9 час.	12 час.
Заводский графит, 2300° С	2,6	2,8	8,0	8,7	8,9	9,3
Лабор. графит. 2000° С	2,5	4,4	9,2	9,3	9,4	9,4
Лабор. графит (кокс), 1530° С	2,4	4,4	8,0	9,7	10,7	11,2

На рис. 1 представлено изменение скорости реакции во времени. Как видно из данных таблицы и рис. 1, в реакционной способности графитов наблюдаются отчетливо две стадии. Чем более графитирован образец, тем отчетливее разница между стадиями. На основании этого можно сделать заключение, что в результате топохимической реакции меркурирования графита выявлено два вида подвижности периферийных атомов углерода в ламелях; следовательно, плотность электронного облака

на периферии графита — разная у разных атомов углерода. Таким обра зом на основании химических исследований можно составить более пол ную качественную картину структуры электронного облака графита чем это было вычислено по данным анализа Фурье [16].

Получение соединения типа $C_n(OCOCH_3)_m \cdot (HgOCOCH_3)_p$ доказываетс химическим путем: количественным анализом на ртуть; этилацетатно пробой, после обмена ацетат-иона на ион Cl [15]; этилацетатной пробо на наличие эфирной группы в продукте $C_n(OCOCH_3)_m \cdot (HgCl)_p$. Следо вательно, нами были найдены все продукты, появление которых можн было ожидать на основании уравнений реакций. Меркурпроизводны графита по внешнему виду мало отличаются от графита, являются веще ствами неплавкими, нерастворимыми и термически мало устойчивыми На рис. 2 и 3 приводятся данные термографического анализа меркур производных мелко- и крупнокристаллических графитов по Н. С. Кур накову, которые показывают малую термоустойчивость этих соединений Эти образцы получены путем взаимодействия графитов с ацетатом ртути в кипящей уксусной кислоте, в этих условиях побочные реакции почти не имеют места. Топохимический характер реакции меркурирования, вытекающий из структуры ацетата ртути, находит свое подтверждени и в данных рентгеноструктурного анализа.

В качестве примера на рис. 4 приводятся данные по рентгеноструктурному анализу исходного мелкокристаллического графита *а*, его меркурацетата *б* и бромюра *в*, показывающие стабильность структуры кристалла (сужение интерференционных линий объясняется сильным поглощением излучения атомами Hg и Br). Рентгеноструктурный анализ и его расшифровка были выполнены В. С. Шорсткиной, В. И. Касаточкиным и Б. В. Лукиным, в химической части работы принимала участие Н. А. Пустовалова, которым автор выражает свою благодарность.

Выводы

Исследование реакции меркурирования графита показало, что меркурпроизводные графита являются топохимическими соединениями. На основании изучения характера связей C — HgX и наличия в меркурпроизводном групп $\gg$C — OCOCH$_3$ установлено наличие в графитах двух типов $\geqslant$CH групп (ароматической и олефиновой). Значительное несоответствие в анализах водорода в исходном графите и ртути в меркурпроизводном указывает на существование третьего типа неактивных $\geqslant$CH групп. Эти факты одновременно с наличием на периферии ламелей четвертичных углеродных атомов указывают на более значительную сложность структуры краевых колец в графите, чем это предполагается классической моделью структуры Берналла.

Академия наук СССР
Институт горючих ископаемых

Поступила
9.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Bernall, Proc. Roy. Soc., **106**, 750, 1924.
2. С. Т. Конобеевский, Z. Kristallogr., **72**, 381, 1930.
3. J. Hoerni, Nature, **164**, 1045, 1088, 1945.
4. R. Franklin, Proc. Roy. Soc., **A 209**, 1096, 1951.
5. J. Lukesch, Phys. Rev., **80**, 226, 1950.
6. G. Bacon, Acta crystallogr., 5, 492, 1952; **3**, 137, 320, 1950.
7. R. Franklin, Acta crystallogr., 4, 253, 1951; **3**, 107, 1950.
8. Р. Н. Смирнов, Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 5, 61, 1955
9. B. C. Brodie, Lieb. Ann., **114**, 6, 1860.
10. U. Hofmann und A. Franzel, Ber., **63**, 1248, 1930.
11. U. Hofmann und A. Franzel, Kolloid. Z., 58, 8, 61, 297, 1932.
12. W. Rüdorf und Schulz, Z. anorgan und allgem. Chem., **245**, 121, 1940; G. Hennig, J. Chem. Phys., **20**, 1438, 1443, 1952.

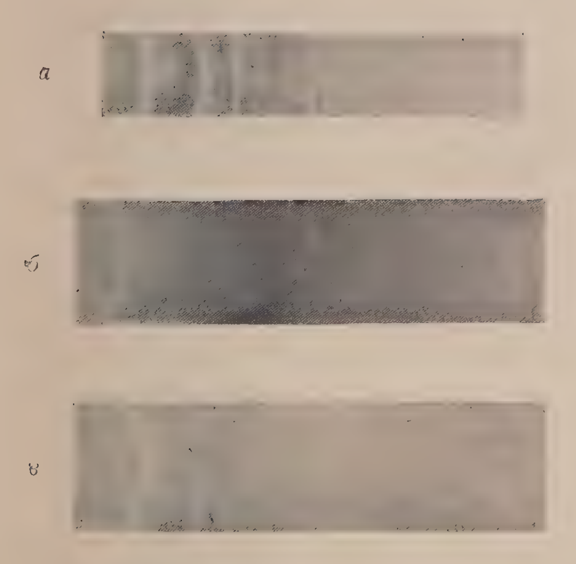


Рис. 4. Рентгенограммы: *а* — исходного мелкокристаллического графита; *б* — меркурацетата мелкокристаллического графита $C_n(OCOCH_3)_m \cdot (HgOCOCH_3)_p$; *в* — бромюра мелкокристаллического графита C_nBr_m

. K. Fridenhagen und K. Suck, Z. anorg. und allgem Chem., 178, 353, 1929; A. Schlude und M. Wellmann, Z. phys. Chem., B. 18, 1932.
. O. Ruff und O. Bretschneider, Z. anorgan. und algem. Chem. 217, 1, 1934.
. Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, Изд-во АН СССР, 1945.
. H. Richter, G. Bretling, F. Herre, Z. angew. Phys., 5, 433, 1956.

MERCURIZATION OF GRAPHITE

P. N. Smirnov (Moscow)

Summary

An investigation into the mercurization of graphite showed that the mercuro derivaives of the latter are topochemical compounds. From a study of the nature of the ⩾C — HgX bond and from the fact that ⩾C — OCOCH$_3$ groups are present in the mercuroderivaive it has been established that two types of ⩾CH groups (aromatic and olefinic) are present in the graphites. The considerable deviations in hydrogen content values in the initial graphite and the mercuroderivative indicate the presence of a third type of inactive ⩾CH groups. These facts together with the presence of lamellas of quaternary carbon atoms at the perimeter point out to a considerably more complicated structure of the peripheral rings in graphite than is assumed by the classical Bernall theory.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И КОНСТАНТЫ ОСНОВНОСТИ АЛКИЛЕНИМИНОВ

Ю. Н. Шейнкер и Е. М. Переслени

Как было показано в предыдущей работе [1], напряжение в трех членных циклах этилениминов оказывает существенное влияние на положение некоторых характеристических частот в колебательных спектрах и на константы основности этих соединений. Рассмотрение этой зависимости продолжено в настоящей работе на алкилениминах, содержащих от трех до семи атомов в цикле.

Экспериментальная часть

В работе получены спектры комбинационного рассеяния, инфракрасные спектры поглощения и константы основности следующих веществ: этиленимина, триметиленимина, пирролидина, пиперидина, гексаметиленимина. Кроме этого, для целей сравнения были сняты спектры некоторых вторичных аминов.

Этиленимин синтезировался по ранее описанному методу [1]. Пирролидин и пиперидин получены в виде готовых препаратов. Триметиленимин получался из дибромпропана через *п*-толуолсульфонилтриметиленимид, восстановлением последнего металлическим натрием в среде изоамилового спирта [2]. Гексаметиленимин был получен восстановлением ε-капролактама $LiAlH_4$.

Вещества тщательно очищались перегонкой на ректификационной колонке. Для работы использовались фракции, отгонявшиеся в пределах ~1° С.

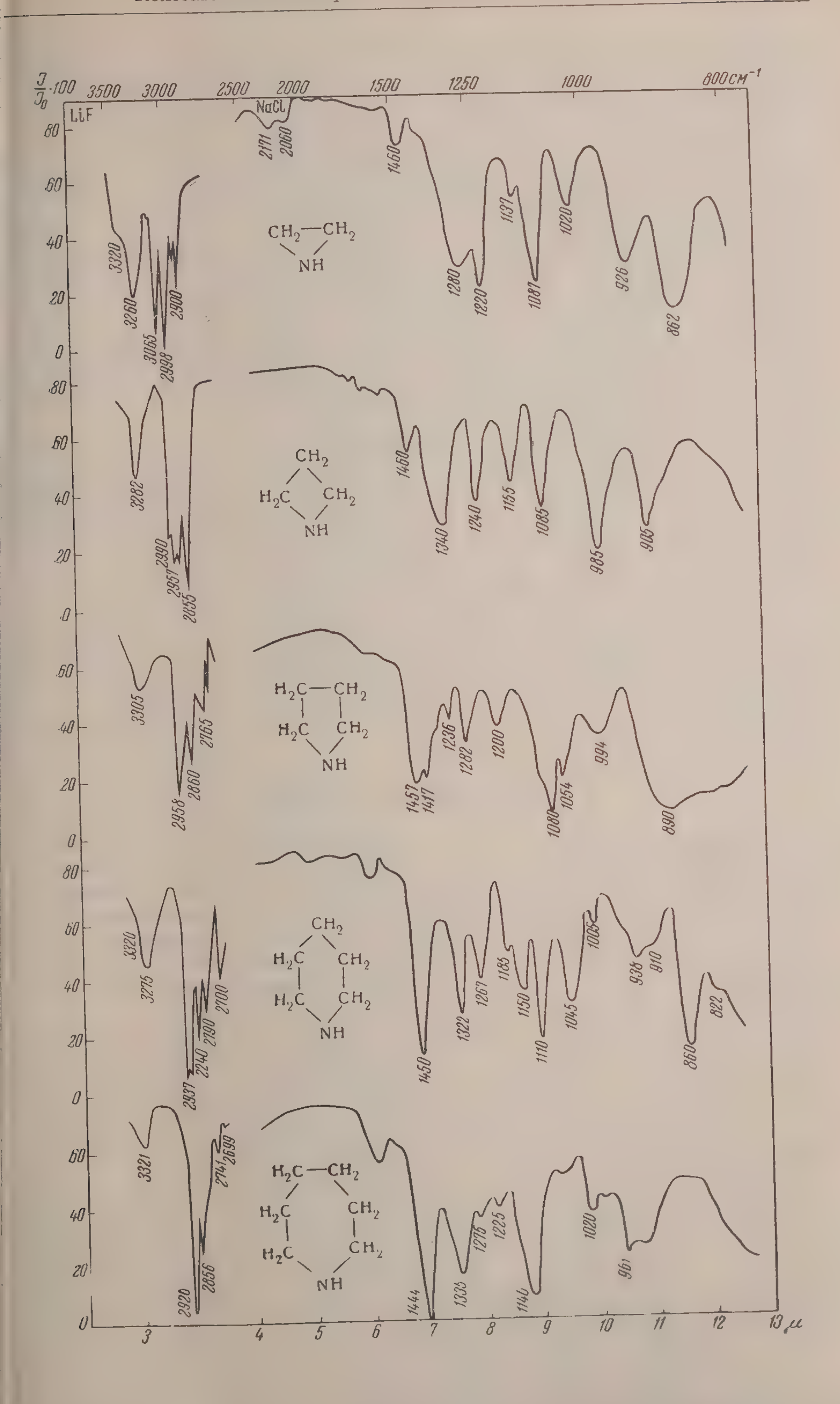
Константы соединений приведены в таблице.

Вещество	Т. кип., °С/760 *мм*	n_D^{20}	d_{4}^{20}	MR, найд.	MR$_D$, вычисл.	Константы основности
Этиленимин	55—56	1,4130	0,8376	12,80	12,84	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Триметиленимин	61,3—61,5	1,4310	0,8465	17,43	17,46	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Пирролидин	86,6—87,4	1,4443	0,8757	21,55	22,10	$0,9 \cdot 10^{-3}$*
Пиперидин	104,5—105,5	1,4529	0,8602	26,70	26,69	$1,2 \cdot 10^{-3}$*
Гексамитиленимин	139,1—139,9	1,4670	0,8814	31,16	31,31	$1,6 \cdot 10^{-3}$

* В литературе [3—5] приводятся значения констант основности для пирролидина в интервале $0,9—1,3 \cdot 10^{-3}$ и для пиперидина от 1,0 до $1,6 \cdot 10^{-3}$.

Спектры комбинационного рассеяния снимались для чистых веществ и их растворов в CCl_4 и гексане (5—10%-ные растворы) при помощи спектрографа ИСП-51.

Ниже приводятся полученные значения величин $\Delta\nu$ в *см*$^{-1}$. В скобках даны визуально оцененные интенсивности по десятибалльной шкале.



J/J0·100
3500 3000 2500 2000 1500 1250 1000 800 см-1
LiF
NaCl
2171 2060 1460
CH2—CH2
NH
3320 3260 3065 2998 2900
1280 1220 1137 1087 1020 926 862
CH2
H2C CH2
NH
3282 2990 2957 2855
1460 1340 1240 1155 1085 985 905
H2C—CH2
H2C CH2
NH
3305 2958 2860 2765
1457 1417 1236 1282 1200 1080 1054 994 890
CH2
H2C CH2
H2C CH2
NH
3320 3275 2937 2740 2790 2700
1450 1322 1267 1185 1150 1110 1045 1005 938 910 860 822
H2C—CH2
H2C CH2
H2C CH2
NH
3321 2920 2856 2741 2699
1444 1335 1275 1225 1140 1020 961
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 μ

Этиленимин чистый: $\Delta\nu$ 3316 (1), 3250 (2), 3062 (4), 3001 (8), 2939 (1 2899 (1), 1480 (3), 1458 (3), 1294 (3), 1219 (10), 1162 (1), 1095 (2 1032 (1), 862 (6), 822 (7), 792 (2).

Растворы в CCl_4: $\Delta\nu$ 3327.

Триметиленимин чистый: $\Delta\nu$ 3334 (4), 3281 (2), 2991 (8), 2928 (9 2861 (9), 1498 (6), 1457 (6), 1369 (0), 1265 (0), 1203 (5), 1162 (2), 1104 (0 1027 (9), 992 (4), 924 (4), 776 (0), 690 (0), 247 (0), 185 (0).

Раствор в CCl_4: $\Delta\nu$ 3349.

Пирролидин чистый: $\Delta\nu$ 3343 (0), 3300 (0), 2965 (7), 2910 (4), 2876 (5 1484 (2), 1454 (5), 1353 (0), 1290 (0), 1215 (0) 1104 (0), 1025 (1), 977 (0 903 (8), 845 (0), 584 (0).

Раствор в гексане: $\Delta\nu$ 3316, 3367.

Пиперидин чистый: $\Delta\nu$ 3343 (3), 3310 (0), 2937 (8), 2893 (5), 2953 (8 2806 (1), 2732 (4), 1446 (7), 1348 (1), 1289 (4), 1267 (5), 1172 (1), 1150 (3 1057 (6), 1039 (4), 1006 (0), 904 (0), 866 (1), 763 (2), 717 (0), 456 (1 406 (0), 292 (0), 281 (1), 149 (0),

Раствор в гексане: $\Delta\nu$ 3324, 3356.

Гексаметиленимин чистый: $\Delta\nu$ 3356 (3), 2919 (8), 2874 (5), 2852 (6) 2822 (1), 2794 (1), 2749 (2), 2694 (1), 2654 (1), 1443 (7), 1396 (0), 1353 (1) 1312 (2), 1285 (2), 1238 (0), 1189 (0), 1158 (1), 1127 (0), 1104 (1), 1081 (0) 1031 (6), 1003 (1), 992 (1), 971 (1), 858 (1), 800 (1), 751 (6), 693 (1), 546 (0) 514 (0), 423 (1), 405 (1), 353 (1), 326 (1).

Раствор в гексане: $\Delta\nu$ 3368

Инфракрасные спектры поглощения в области 2,5—13 μ снималис на спектрографе ИСП-14б и ИКС-11. Область 2,5—3,5 μ для некоторы веществ дополнительно исследовалась на приборах с кварцевой призмо и призмой из LiF. Полученные спектры приведены на рисунке, где н оси абсцисс отложены длины волн в микронах (и частоты в $см^{-1}$), по ос ординат — пропускаемость в процентах.

Обсуждение результатов

Полученные спектральные данные показывают, что переход от циклов с большим числом атомов, где можно ожидать отсутствия существенного напряжения, к несомненно напряженным трех- и четырехчленным цик лам приводит к заметному изменению частот колебаний внешних по отношению к кольцу связей. Так, для связей С—Н в исследованных нами соединениях при переходе от семичленного цикла к трехчленному наблюдается постепенное смещение верхней границы водородных частот от 2919 $см^{-1}$ (гексаметиленимин) до 3062 $см^{-1}$ (этиленимин).

Частоты колебаний С — Н связей в иминах с большим числом атомов находятся в области частот С — Н, характерных для ациклических соединений, в то время как для напряженных четырех- и особенно трехчленных циклов частоты заметно повышаются, приближаясь к частотам С — Н связей соединений с кратными связями. Вопрос о причинах этого смещения затрагивался нами в предыдущей работе [1].

Частоты, отвечающие N — H связям, также изменяются при переходе от одного цикла к другому. Однако характер изменения этих частот противоположен характеру изменения С — Н связей — с увеличением напряжения в цикле частота N — H понижается (см. выше). Этот факт показывает, что известное представление [6] о возрастании характеристических частот внекольцевых связей с ростом напряженности цикла не является правильным во всех случаях, а справедливо лишь для определенной группы связей (С — Н, С = О).

Следует отметить, что картина в области колебаний N — H связей усложняется благодаря образованию межмолекулярных водородных связей [7]. В спектрах комбинационного рассеяния исследованных соединений (кроме гексаметиленимина) в области колебаний N — H содержится

е по одной, а по две линии — первая в области от 3250 $см^{-1}$ (этиленимин) до 3310 $см^{-1}$ (пиперидин) и вторая от 3316 $см^{-1}$ (этиленимин) до 3343 $см^{-1}$ (пиперидин). Линии в спектрах комбинационного рассеяния, отвечающие N — H связям, имеют диффузный характер, в инфракрасных спектрах соответствующие полосы отличаются большой шириной.

В спектрах разбавленных растворов в CCl_4 или гексане (5—10% растворы) у всех соединений в области колебания N — H связей низкочастотная линия (3250—3310 $см^{-1}$) или совсем исчезает (этиленимин, триметиленимин), или значительно падает по интенсивности (пиперидин, пирролидин); высокочастотная линия при этом несколько смещается в сторону бо̀льших частот. Исходя из этого, в спектрах чистых веществ низкочастотные линии (3250—3310 $см^{-1}$) следует отнести к N — H связям, участвующим в образовании водородных связей типа N — H...N, а высокочастотные линии (3316—3356 $см^{-1}$) — к свободным связям N — H, но находящимся в силовом поле соседних молекул.

С возрастанием числа членов в цикле линии сближаются по положению; в гексаметиленимине низкочастотная линия, по-видимому, настолько близка к высокочастотной (3356 $см^{-1}$), что проявляется в виде диффузного расширения этой последней в сторону низких частот. Если величину смещения низкочастотной линии относительно высокочастотной принять за характеристику прочности водородной связи, то можно заключить, что с увеличением размера цикла прочность водородных связей падает и в гексаметиленимине образование водородных связей практически не имеет места.

Как уже указывалось ранее [1], в спектре комбинационного рассеяния диметиламина (нециклический аналог этиленимина) в области частот N — H картина аналогична наблюдаемой в спектрах циклических иминов (две полосы N — H связей — 3299 и 3351 $см^{-1}$). В растворе остается лишь более высокочастотная линия (3360 $см^{-1}$), она же наблюдается и в инфракрасных спектрах паров (3370 $см^{-1}$). Следовательно, межмолекулярное взаимодействие с образованием водородных связей в диметиламине подобно таковому в алкилениминах, по крайней мере, для циклов до семичленного.

Для других линий или полос в спектрах удается сделать лишь очень неполное качественное отнесение. Частоты в области 1460 $см^{-1}$ относятся к внутренним деформационным колебаниям групп CH_2. Сопоставление инфракрасных спектров циклических иминов с соответствующими циклическими окисями [8] показывает хорошее совпадение всех полос в спектрах, за исключением полосы при 1335 $см^{-1}$, наблюдаемой лишь в иминах. Эта полоса, по-видимому, связана с колебанием угла C — N — H. Среди остальных линий в области 800—1200 $см^{-1}$ в спектрах комбинационного рассеяния могут быть выделены по две наиболее интенсивные линии, которые относят в литературе для уже изученных соединений к симметричным и антисимметричным колебаниям колец.

Наряду со спектральными данными были получены данные о константах основности алкилениминов *. Измеренные константы основности приведены в таблице. Можно было предполагать, что при переходе от одного цикла к другому будет наблюдаться систематическое изменение констант основности, аналогично, например, последовательному смещению частот. Однако константы основности рассматриваемых соединений на деле не изменяются указанным образом и не могут быть сопоставлены с положением полос N — H в спектрах. Если для этиленимина наблюдается очень слабая основность (в 1000 раз меньшая, чем для ненапряженных циклических иминов), то для триметиленимина, в цикле которого следует ожидать еще заметное напряжение, значение константы основ-

* Константы основности K_0 определялись по методу нахождения pH водного раствора исследованных соединений в точке полуэквивалентности. Для определений использовался pH-метр со стеклянным электродом.

ности не промежуточное между этиленимином и остальными циклам а максимальное. Пирролидин пиперидин, и гексаметиленимин имек несколько более низкие константы.

Так как проявление основных свойств циклических иминов связа с переходом атома азота в четырехвалентное состояние, было сделан предположение, что будет наблюдаться параллелизм между константам основности алкилениминов и положением частоты N — H в соответству щих хлоргидратах. В связи с этим были получены хлоргидраты этилен имина, пиперидина и диметиламина и исследованы их спектры.

Для получения хлоргидратов иминов к 10%-ному раствору соотве ствующего основания в сухом эфире медленно добавлялся эфир, насыщен ный газообразным хлористым водородом. Все операции проводилис при охлаждении и с необходимыми предосторожностями от попадани влаги, причем особые трудности представляло получение хлоргидрат этиленимина в связи с его крайней неустойчивостью. Выпавшие осадк хлоргидратов освобождались от эфира и использовались для съемк спектров в кристаллическом состоянии или в растворе хлороформа.

В инфракрасных спектрах хлоргидратов высокочастотная полос N — H исчезает, и появляются полосы, находящиеся в области 2400—2500 *см*$^{-1}$. Как известно, эти полосы характерны для хлоргидратов втори ных и третичных аминов [9] и отвечают колебаниям группировк $\overset{+}{N} — H — \overset{-}{Cl}$. Положение этой полосы в хлоргидрате этиленимина—2470 *см*$^{-1}$, в хлоргидрате диметиламина—2430 *см*$^{-1}$; в хлоргидрате пипериди на наблюдается группа полос с наиболее интенсивной полосой при 2502 *см*$^{-1}$

Привлечь полученные спектральные данные по N — H связям в хлор гидратах для сопоставления с основностью не удается в связи с тем, чт положение этих полос определяется, главным образом, сильной водород ной связью $\overset{+}{N} — H \ldots \overset{-}{Cl}$, что не позволяет оценить влияние каких-либ структурных факторов (например, напряженности циклов).

Ряд полос поглощения в спектрах хлоргидратов совпадает с полосам самих алкилениминов. Однако в спектрах хлоргидратов обязательн появляется новая полоса в области 1590—1616 *см*$^{-1}$, которая, очевидно относится к деформационному колебанию группы NH_2; следовательно указывает на строение хлоргидратов алкилениминов в виде

$$>\underset{\substack{|\\ H}}{\overset{+}{N}} — H \ldots \overset{-}{Cl}$$

Инфракрасные спектры исследованных хлоргидратов в растворах и в кристаллическом состоянии очень похожи друг на друга, что свидетельствует об одинаковом строении молекул в этих условиях.

Особый характер зависимости основности алкилениминов от числа атомов в цикле, обнаруженный в данной работе, хорошо согласуется с данными Броуна и Герштейна [10], которые характеризовали основност аналогичных соединений измерением устойчивости комплексов их с триметилбором. Из констант диссоциации комплексов следовало, что устойчивость комплексов минимальна в этиленимине, максимальна в триметиленимине и падает при переходе к пирролидину и пиперидину. Наблюдающуюся зависимость Броун и Герштейн объясняют действием двух факторов: изменением угла между валентностями азота при образовании комплексов, по сравнению с исходной молекулой основания стерическими помехами образованию комплекса.

В соответствии с этим в этиленимине, в котором изменение угла при переходе атома азота в четырехвалентное состояние будет максимальным, константа основности имеет самое низкое значение, хотя стерические помехи образованию комплексов будут наименьшими. В триметиленимине стерические препятствия сравнительно невелики (хотя несколько больше, чем в этиленимине), искажение же угла между валентностями

азота при переходе в комплекс значительно меньше, чем в этиленимине. Совокупность этих двух факторов приводит к максимальной основности триметиленимина. В пирролидине и пиперидине стерические препятствия начинают сказываться в большей степени, и поэтому прочность комплексов по сравнению с триметиленимином понижается.

Стерический фактор, противодействующий образованию комплексов, должен сказываться в меньшей степени при присоединении протона, чем при подобной реакции с триметилбором. Поэтому можно ожидать, что в полученных нами значениях констант основности может наблюдаться иная зависимость, по сравнению с наблюдаемой Броуном и Герштейном.

Действительно, ход констант основности с увеличением числа звеньев в цикле несколько отличен от изменения констант прочности комплексов: триметиленимин, хотя и имеет максимальную основность, но уменьшение основности в более многочленных циклах сравнительно невелико (по сравнению с соответствующим уменьшением прочности комплексов с триметилбором). По-видимому, для комплексов алкилениминов с молекулами триметилбора отталкивание компонентов благодаря стерическим препятствиям в случае многочленных циклов может возрастать.

Однако объяснить закономерность изменения констант основности стерическим фактором (наряду с влиянием искажения угла при атоме азота), по нашему мнению, невозможно. Эта точка зрения, в частности, подтверждается полученными нами данными о константах основности α, α-диметилпиперидина ($1{,}3 \cdot 10^{-3}$), которая весьма мало отличается от константы пиперидина, хотя стерические препятствия благодаря введению метильных групп в α-положения должны были заметно увеличиться. Об этом говорят также полученные нами ранее данные [1] о слабом влиянии на основность в ряду этилениминов метильных групп в α-положениях (метил- и диметилэтиленимины) или разветвленных групп при азоте в N-замещенных этилениминах (N-изопропил-, N-изобутил-, N-циклогексилэтиленимины).

Вывод о том, что основность алкилениминов определяется не стерическими факторами, а другими особенностями строения молекул следует и из данных Гутовского и Ратледжа [11]. На основании химических сдвигов в спектрах протоно-магнитного резонансного поглощения насыщенных гетероциклов эти авторы приходят к выводу, что гетероатомы (в частности, азот) имеют максимальную электронную плотность именно в четырехчленных циклах (по сравнению с другими циклами). Следовательно, из этих данных, полученных в условиях отсутствия какого-либо влияния стерических факторов, для четырехчленных циклов с азотом следует ожидать максимальную способность к присоединению протона, а, значит,— максимальную основность.

Нам кажется, что эта особенность четырехчленных циклов должна быть обусловлена близостью угла валентных связей при гетероатоме в таком цикле к 90°, т. е. к такому значению, которое отвечает углу между *p*-электронными облаками при отсутствии sp^3 гибридизации. По-видимому, фиксация этого угла, имеющая место в четырехчленных циклах, препятствует sp^3 гибридизации, неподеленная электронная пара атома азота является гибридной в минимальной степени, и в связи с этим облегчается присоединение протона (или другого акцептора электронов) к такой молекуле.

Отклонение угла от значения в 90°, в случае трехчленного цикла, видимо, способствует тому, что неподеленная пара гибридизована значительно больше. В соответствии с этим основные свойства соединения резко понижаются. В более многочисленных циклах sp^3 гибридизация, видимо, лишь немногим сильнее, чем при фиксации угла в 90° в четырехчленных циклах, поэтому падение основных свойств здесь весьма невелико.

Для таких многочленных алкилениминов образование комплексов с адендами типа триметилбора может, в свою очередь, осложняться и стерическими факторами.

Выводы

1. Переход от многочленных циклов к напряженным циклам с малі числом атомов сопровождается систематическим увеличением част валентных колебаний С — Н связей и снижением соответствующих ча тот N — H связей.

2. Не наблюдается какого-либо параллелизма между положени частот N — H в спектрах и основностью алкилениминов; максимальн основностью обладает триметиленимин, основность слегка понижает при переходе к циклам с большим числом атомов и резко падает в этиле имине (трехчленный цикл).

3. Использование представлений о стерических факторах не позв ляет объяснить наблюдаемую зависимость основности алкиленимин от числа атомов в цикле. Эта зависимость, по-видимому, обусловле особым положением четырехчленных циклов, в которых углы между св зями атома азота отвечают углам между направлением облаков p-электр нов при отсутствии sp^3 гибридизации.

4. Молекулы алкилениминов в жидком состоянии связаны меж собой водородными связями типа N — H...N, причем с увеличением ра мера цикла прочность связей ослабевает.

Всесоюзный научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе Москва

Поступила 12.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Шейнкер, Е. М. Переслени и Г. И. Браз, Ж. физ. химии, 2 518, 1955.
2. Я. М. Янбиков, Ж. общ. химии, 8, 1545, 1938.
3. L. Pickett, M. Corning, C. Wieder, N. Semenow, J. Amer. Chen Soc., 75, 1618, 1953.
4. Bredig, Z. phys. Chem., 13, 191, 1894.
5. L. C. Graig and R. M. Hixon, J. Amer. Chem. Soc., 53, 4367, 1931.
6. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИИЛ, М, 1952.
7. H. Tompson, G. Harris, J. Chem. Soc., 301, 1944.
8. M. Gordon, Barrow and S. Searles, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1175, 195
9. R. Lord, R. Merrifield, J. Chem. Phys., 21, 166, 1953.
10. H. C. Brown and M. Gerstein, J. Amer. Chem. Soc., 72, 2926, 1950.
11. H. S. Gutowsky, R. L. Rutledge, M. Tamres, S. Searles, J. Amer Chem. Soc., 76, 16, 4242, 1954.

THE VIBRATION SPECTRA AND ALKALINITY CONSTANTS OF ALKYLENE IMINES

Yu. A. Sheinker* and *E. M. Peresleni* *(Moscow)

Summary

Examination of the Raman and infra-red spectra and the alkalinity constants o cyclic imines with 3 to 7 atoms in the ring led to the following results:

1. The transition from multi-membered to strained cycles with few atoms is accom panied by the regular increase in valency frequencies of the C — H bonds and decrease i the corresponding frequencies of the N — H bonds.

2. No parallelity is observed between the location in the spectra of the N — H frequencies and the alkalinity of alkylene imines. Maximum alkalinity is possessed b trimethylene imine. The alkalinity slightly falls on passing over to cycles with large numbers of atoms and drops sharply in the case of ethylene imine (three membered ring).

3. The observed dependence of the alkalinity of alkylene imines on the number o atoms in the cycle can not be explained on the basis of steric factors. It is evidently th result of the particular position of the four membered ring in which the bond angles o the nitrogen atom correspond to the angles between the directions of the p-electron clouds in the absence of sp^3 hybridization.

4. In the liquid state the alkylene imine molecules are associated by hydrogen bonds of the type N — H...N, the bond weakening with increase in size of the ring.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

ОБ АНОМАЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Г. А. Емельяненко

Ранее [1] нами было высказано предположение о том, что причиной аномального хода зависимости скорости электроосаждения меди от температуры являются химические изменения, протекающие на поверхности медного электрода при повышении температуры. Это предположение было подтверждено опытами снятия зависимостей плотность тока i — потенциал электрода φ при температурах более низких, чем соответствующие максимуму на кривых $\lg i — 1/T$, после предварительного выдерживания электродов при повышенных температурах, отвечающих резкому торможению процесса, а также некоторыми другими опытными данными. На основании проведенных опытов [1] было высказано новое объяснение возникновению максимумов на кривых $\lg i — 1/T$, которое находится в противоречии с представлениями, развитыми С. В. Горбачевым и сотрудниками [2].

Данная работа посвящена дальнейшему изучению причины аномальной зависимости скорости электроосаждения меди из сернокислых растворов от температуры.

Исследованию был подвергнут 0,1 N раствор $CuSO_4$, как освобожденный, так и не освобожденный от растворенного в нем кислорода воздуха. Для обескислороживания электролита был использован водород, полученный электролизом 28%-ного раствора KOH между никелевыми электродами с последующим удалением следов кислорода пропусканием газа через накаленный платинированный асбест.

Изучение влияния температуры на скорость электролиза проводилось, как и раньше, методом снятия кривых $i — \varphi$ при различных температурах. По кривым $i — \varphi$ находились зависимости $\lg i — 1/T$ при различных поляризациях электрода.

При этом особое внимание было уделено снижению ошибок в измерении потенциала за счет омического падения потенциала в приэлектродном слое. С этой целью поверхность электрода подводилась практически вплотную к капилляру электролитического ключа.

Опыты проводились при соотношении величин поверхности катода и анода 1 : 2. Предварительно было установлено, что применение такого соотношения величины поверхности электродов не вносило существенных изменений в общий (аномальный) характер влияния температуры на скорость электролиза.

Перед опытом поверхность платинового электрода (2 *см*²) и такого же электрода сравнения покрывались свежими осадками компактной меди из электролита, обычно применяемого в медных кулометрах, в течение 10 мин. при 20 mA/*см*². Такая подготовка позволяла получать медные электроды с практически одинаковыми величиной и состоянием поверхности. После покрытия электроды быстро промывались водой и переносились в измерительную ячейку, в которой электролит выдерживался при определенной температуре.

Снятию кривых $i — \varphi$ предшествовало осаждение меди из исследуемого раствора в течение нескольких минут с целью получения исходной

поверхности меди, соответствующей данному электролиту, а также целью некоторого активирования этой поверхности.

В течение этого же времени электроды успевали принять температур ванны.

Съемка кривых $i - \varphi$ производилась обычным визуальным способо со скоростью примерно 2—3 измерения в минуту, так что в общей слож ности поляризационная кривая могла быть снята в течение сравнител но непродолжительного времени (5—8 мин.).

Вышеприведенная подготовка поверхности электродов и достаточн быстрая съемка кривых $i - \eta$ позволили изучить влияние температур на скорость электроосаждения меди в условиях, когда поверхность элек трода еще не успела покрыться в значительной степени продуктами окисления или гидролиза.

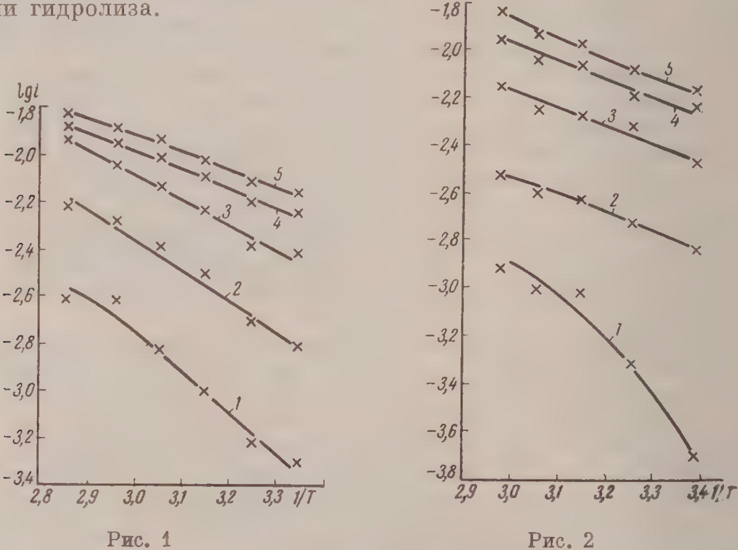


Рис. 1 Рис. 2

Рис 1. Кривые зависимости логарифма плотности тока от обратной величины абсолютной температуры для 0,1 *N* $CuSO_4$ после предварительного пропускания водорода через раствор в течение 2 час.: *1* — 10; *2* — 20; *3* — 30; *4* — 40 и *5* — 50 mV

Рис. 2. Кривые зависимости логарифма плотности тока от обратной величины абсолютной температуры для 0,1 *N* $CuSO_4$ без предварительного пропускания водорода через раствор. Нумерация кривых соответствует рис. 1

Результаты опытов представлены на рис. 1 и 2 при различных небольших поляризациях электрода. При более высоких поляризациях электрода, как это указано в работе [1], температурные аномалии исчезают.

Из рисунков видно, что при осаждении меди на активной поверхности медного электрода аномальный ход зависимости скорости электролиза от температуры устраняется.

Полученные опытные данные дают дополнительные доказательства того, что причиной аномального влияния температуры на скорость электроосаждения меди являются химические изменения, совершающиеся на границе медь — раствор $CuSO_4$ при повышении температуры.

Из литературных данных известно, что при повышенных температурах сернокислая медь способна подвергаться гидролизу с образованием основной соли. Однако повышение степени гидролиза $CuSO_4$ с ростом температуры находится в резком несоответствии с наблюдаемым эффектом торможения процесса катодного осаждения меди. Кроме того, как показывает опыт, основная соль меди выпадает в небольших количествах в осадок

олько при кипячении концентрированного раствора $CuSO_4$. Все это иcлючает заметную роль гидролиза $CuSO_4$ в возникновении аномальной ависимости скорости электролиза от температуры.

На границе раздела медь — раствор $CuSO_4$ имеет место окислительно-осстановительная реакция:

$$Cu + Cu^{2+} \rightleftarrows 2Cu^{+}.$$

онстанта равновесия этой реакции при обычных температурах невелиа и составляет величину примерно $5 \cdot 10^{-5}$. При повышении же темпераypы равновесие реакции сильно сдвигается вправо [3], что должно веси к появлению в прнэлектродном слое Cu^{+}. При этом необходимо иметь виду, что при погружении меди в раствор $CuSO_4$ указанная реакция наинается в условиях, весьма удаленных от равновесного состояния, благодаря чему в первые отрезки времени может протекать практически еобратимо и со значительной скоростью.

Ионы Cu^{+} могут претерпевать гидролиз с образованием $CuOH$ или Cu_2O, чему благоприятствует очень малая растворимость последних. 3 результате таких процессов на поверхности меди должны образоваться руднорастворимые соединения одновалентной меди, которые способны казать определенное воздействие на кинетику процесса электроосаждения еди. В связи с этим нами были поставлены опыты по выяснению химиеского поведения медного электрода в разбавленном (0,1 *N* $CuSO_4$) и в онцентрированном ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 200 *г/л*) сернокислых электролитах. Наблюдениями установлено, что при повышении температуры на поверхости меди происходит образование желтого налета, переходящего в плотый осадок красного цвета.

Согласно литературным данным, при действии сильных щелочей на растворы солей Cu^{+}[4]или при восстановлении соединений двухвалентной еди в щелочной среде [4, 5] выпадает желтый осадок. Относительно этого садка еще не установлено, является ли он гидратом закиси меди или аморфным гелем Cu_2O [5]. Многие склоняются к мнению о том, что осадок редставляет собой в основном не $CuOH$, а коллоидальную или аморфную Cu_2O [4, 6]. При нагревании желтый осадок переходит в красную Cu_2O [4—6].

Сопоставление наших наблюдений с этими литературными данными заставляет предполагать образование закиси меди на поверхности медного электрода, погруженного в раствор $CuSO_4$, при повышении темпеатуры.

Для проверки этого были поставлены аналитические исследования. Образцы из листовой электролитической меди (100 *см*²), подвергнутые редварительному травлению в азотной кислоте и промывке в дистиллированной воде, подвешивались в электролит ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 200 *г/л*) при 60° С. После выдерживания в течение 20 мин. образцы вынимались из раствора, промывались водой, затем спиртом, после чего высушивались при 50—60°. Образовавшаяся на поверхности меди красная пленка была снята механическим способом и подвергнута качественным испытаниям а Cu^{+}, Cu^{2+} и ион SO''_4, а также количественному анализу по методу 3. Н. Подчайновой [7]. Анализ показал, что осадок состоит практически з закиси меди Cu_2O.

Таким образом при повышении температуры на границе медь — раствор $CuSO_4$ происходит процесс окисления металлической меди ионами Cu^{2+}, ведущий к появлению в приэлектродном слое Cu^{+}. Последующий идролиз Cu^{+} обусловливает образование Cu_2O.

Это дает основание предположить, что аномальный ход зависимости скорости электроосаждения меди от температуры связан с процессами образования на поверхности электрода одновалентной меди и ее труднорастворимых соединений, в частности Cu_2O.

Выяснение механизма влияния последних на кинетику процесса катодного осаждения меди из сернокислых растворов требует постановк дальнейших исследований.

Выводы

Методом быстрого снятия зависимостей «плотность тока — потенциа электрода» после предварительного активирования катода действием катодной поляризации показано, что в условиях свежей активной поверхности медного электрода в области практически важных температур электролиза устраняется аномальный ход зависимости скорости электроосаждения меди из разбавленного сернокислого раствора от температуры.

Установлено, что при повышенных температурах на границе раздел медь — раствор сернокислой меди происходит процесс образования закиси меди, с протеканием которого связано возникновение аномально зависимости скорости электролиза от температуры.

Днепропетровский государственный университет

Поступила 12.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Емельяненко, Докл. АН СССР, 105, 1003, 1955.
2. С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 24, 888, 1950; 26, 1303, 1952; С. В. Горбачев и А. В. Измайлов, Ж. физ. химии, 25, 1384, 1951; 26, 399, 1952 А. В. Измайлов и С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 26, 296, 1952; С. В Горбачев и Е. П. Старостенко, Ж. физ. химии, 26, 624, 787, 804 1952; С. В. Горбачев и Р. М. Васенин, Ж. физ. химии, 27, 261, 1953 28, 1928, 1954; Р. М. Васенин и С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 28, 1922 2156, 1954.
3. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, ч. I, Металлургиздат, М., 1953, стр. 365—366.
4. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, ГХИ, М.—Л., 1953, стр. 703.
5. Н. Л. Глинка, Общая химия, ГХИ, М.—Л., 1954, стр. 603.
6. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы ГХИ, 1947.
7. В. Н. Подчайнова, Ж. анал. химии, 7, 305, 1952.

ON THE ANOMALOUS TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ELECTRODEPOSITION RATE OF COPPER.

G. A. Emelyanenko (Dnepropetrovsk)

Summary

Using the method of rapid current density — electrode potential determinations afte preliminary activation of the cathode by means of cathodic polarization it has been show that with a newly formed, active electrode surface the anomalous temperature dependenc of the rate of copper electrodeposition from dilute sulfuric acid solution is eliminate in the region of practically important temperatures.

It has been established that at elevated temperatures cuprous oxide is formed at th copper - copper sulfate solution interface, the appearance of the anomalous temperatu dependence of the rate of electrolysis being connected with this formation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 9

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО И ТОЛУИДИНОВОГО СИНЕГО

Б. П. Никольский и В. В. Пальчевский

Исследованию электронных спектров поглощения метиленового синего и толуидинового синего, принадлежащих к классу тиазиновых красителей *, посвящено значительное число работ, что объясняется многообразием свойств, которыми наделены эти красители.

Среди этих свойств упомянем явление агрегации, эффекты фотоокисления и фотовосстановления, образование семихинонных радикалов, дихроизм, метахроматические свойства, влияние водородных ионов и другие.

В видимой области спектра расположена основная интенсивная полоса поглощения, положение которой определяет цвет красителя. При изменении концентрации красителя наблюдается изменение в относительной высоте максимума поглощения и его смещение в более коротковолновую область спектра. В настоящее время установлено, что основная причина, вызывающая подобные изменения, заключается в агрегации частиц красителя (концентрационный эффект) [1—4]. Образование агрегированных частиц приводит к тому, что на спектр поглощения мономера красителя накладывается полоса поглощения димерных ионов, что приводит к появлению второго максимума, слабо выраженного при большом разведении.

Несомненно, что концентрационный эффект затрудняет экспериментальное определение положения длины волны максимального поглощения для полосы в видимой области. С другой стороны, при сопоставлении литературных данных мы сталкиваемся с тем, что данные по спектру поглощения красителя, относящиеся к приблизительно одинаковым концентрациям, для которых концентрационный эффект, казалось бы, должен оказывать одинаковое влияние, значительно отличаются друг от друга. Это видно из нижеследующей таблицы, в которую собраны данные по водным растворам метиленового синего.

Таблица 1

Длина волны максимума поглощения, mμ	Молярный коэффициент поглощения, $\varepsilon \cdot 10^4$	Концентрация $c \cdot 10^6$	Источник
656,5	3,88	2,0	[1]
665	8,4	0,63	[2]
660	6,18	170	[5]
667	5,83	2,5	[6]
662	6,76	10,0	[7]
665	8,0	700	[8]

* Катион метиленового синего отвечает формуле:

$$\left[(CH_3)_2N-C_6H_3\begin{matrix}-N=\\-S-\end{matrix}C_6H_3=N(CH_3)_2 \right]^+$$

Толуидиновый синий (его катион), вероятно, состоит из смеси двух изомеров:

$$\left[(CH_3)_2N-C_6H_3\begin{matrix}-N=\\-S-\end{matrix}C_5H_2(CH_3)=NH_2 \right]^+ ; \quad \left[(CH_3)_2N-C_6H_3\begin{matrix}-N=\\-S-\end{matrix}C_6H_2(CH_3)=NH_2 \right]^+ .$$

До некоторой степени объяснение этому явлению следует искать в таких прич нах, как степень очистки красителя и иногда инструментальные ошибки. Однако набл даемые значительные расхождения не могут быть объяснены указанными выше прич нами.

Возникает вопрос: нет ли других факторов, которые могут оказыват влияние на спектр поглощения тиазиновых красителей. В этом отнош нии представляют интерес отдельные наблюдения, показывающие, чт добавка нейтральных солей вызывает изменение спектра поглощени в видимой области спектра.

Рабинович и Эпштейн [1] сообщают о значительном изменении кривой поглощени тионина в 1 *M* растворе хлористого калия, которое выражается в снижении всей кри вой поглощения. Аналогичная картина наблюдается и для метиленового синего [2 Т. П. Кравец, К. Л. Пескина и З. В. Жидкова [4] отмечают разный характер изменени в спектре поглощения, вызываемых добавкой нейтральных солей, в зависимости с концентрации красителей.

Приводим сведения по спектрам поглощения метиленового синего и толуидиновог синего (водные растворы). Поглощение мономерной формы метиленового синег в видимой области спектра приведено в табл. 1. Положение максимума поглощс ния димера метиленового синего определяется разными авторами в интервале 600–615 mμ и зависит от концентрации красителя. Данные по поглощению метиленовог синего в ультрафиолетовой области, которые приводятся разными исследователями, хс рошо совпадают. Длина волны максимума сильной полосы поглощения равна по одни данным 292 mμ [9, 10], а по другим — 290 mμ [11]. Вторая более слабая полоса имее максимум поглощения 246 mμ по данным Нюрнберга и Арнова [9] и 244 mμ по данным Вле [11]*. Кроме того, наблюдается участок сильного поглощения в коротком ультра фиолете.

Спектр поглощения катиона толуидинового синего (водные растворы) описан толь ко для видимой области. Положение длины волны максимального поглощения по од ним источникам колеблется между 620 и 630 mμ [13, 14], а по другим — лежит при 635mμ [15, 16]. Максимум димера расположен относительно близко от максимума моно мерной формы: для концентрации $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ *M* при pH = 6,53, соответственно, длина волны максимума поглощения и величина молярного коэффициента поглощения для мономерной формы имеют значения 624 mμ и $3{,}69 \cdot 10^4$ и для димера — 600 mμ и $3{,}59 \cdot 10^4$ [17].

Таким образом, несмотря на многочисленные исследования спектры поглощения водных растворов как метиленового синего, так и толуидинового синего изучены неполно. Остается невыясненным вопрос о причинах, влияющих на положение максимума поглощения и изменяющих величину молярного коэффициента поглощения. Значительный интерес представляет изучение влияния на указанные величины добавок нейтральных солей.

М е т о д и к а э к с п е р и м е н т а. Спектрофотометрические измерения были выполнены на спектрофотометре СФ-4. Особенно тщательные измерения вблизи максимума полосы поглощения проводились при постоянном контроле при помощи увеличительной линзы (до и после снятия отсчета) нулевого положения стрелки нуль-инструмента спектрофотометра. Вводилась также поправка на различие в поглощении кювет. Все опыты велись при температуре 20 ± 2°C. Соблюдения изложенных выше условий позволило получить результаты высокой степени точности (погрешность составляла ±0,3—0,4% от определяемой величины).

Ввиду явлений адсорбции красителя в растворах с pH > 5,5 необходимо вводить поправку, которая основывается на способности красителя к количественной десорбции в кислых растворах и снижает точность измерения оптической плотности до 1—2%. В растворах с pH > 10 поправки на адсорбцию не дают воспроизводимых результатов. Попытка уменьшить адсорбцию введением в раствор веществ с сильными поверхностно-активными свойствами успеха не имела.

---

* Ультрафиолетовый спектр поглощения метиленового синего Вле [11] интерпретирует следующим образом. Полоса с максимумом около 244 mμ отвечает поглощению бензольного ядра, сильная полоса поглощения (λ = 290 mμ) — поглощение хинондиимида, весьма слабый максимум около 315 mμ — поглощения тиазинового ядра. То обстоятельство, что наличие полос поглощения в области 220—340 mμ является общим свойством красителей, имеющих бензольные и нафталиновые ядра, В. В. Перекалин и М. В. Савостьянова связывают с π-электронными системами соответствующих замещенных бензола и нафталина [12].

На точность результатов спектрофотометрических измерений могут оказывать влияния такие факторы, как концентрационный эффект и явления, связанные с действием света на вещество.

Концентрационный эффект, как показали специальные опыты по проверке подчиняемости растворов изучаемых красителей закону Бера, в относительно узком интервале концентраций (0,5 —1,5 *M*) не проявляется. Явления фотовосстановления и выцветания, по нашим наблюдениям, в процессе измерений не оказывают заметного количественного влияния на спектр красителей. Получение чистых красителей в виде их солянокислых солей описано ранее [18, 19].

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Спектр поглощения метиленового синего показан на рис. 1. Спектр характеризуется тремя полосами поглощения, две из которых лежат в ультрафиолетовой области спектра с максимумами при 246 и 291 mμ, а одна — в видимой области спектра.

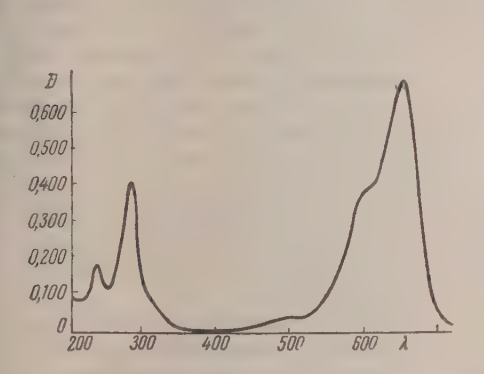


Рис. 1. Спектр поглощения раствора метиленового синего: pH = 1,93; $c = 1{,}0 \cdot 10^{-5} M$

Рис. 2. Спектр поглощения раствора толуидинового синего: pH = 2,94; $c = 8{,}26 \cdot 10^{-6} M$

С увеличением ионной силы раствора (при постоянном pH) максимум поглощения полосы в видимой области спектра перемещается в сторону более длинных волн. Табл. 2 отражает указанное свойство.

Таблица 2

Положение максимума поглощения метиленового синего в видимой области спектра

Ионная сила	0,013	0,02	0,025	0,03	0,035	0,05	0,075	0,1	1,0
Положение максимума поглощения, mμ	662—663	662—663	663—664	664	664	663—664	664—665	665	666—667

Наблюдаемое смещение максимума поглощения является небольшим (от 662—663 mμ при μ = 0,013—0,02 до 666—667 mμ при μ = 1), но оно с несомненностью показывает, что положение максимума полосы поглощения в видимой области спектра зависит от ионной силы раствора, задаваемой добавкой нейтральных солей (обычно хлористого калия). Мы считаем, что ионная сила является одной из определяющих причин противоречивости сведений о положении максимума поглощения раствора метиленового синего. Положения максимумов поглощения в ультрафиолетовой области спектра практически не зависит от ионной силы.

Данные опытов в кислых, нейтральных и щелочных растворах показывают качественную неизменность спектра поглощения метиленового

синего при различных значениях pH, что находится в соответствии со сво ствами метиленового синего, как сильного основания.

Спектр поглощения катиона толуидинового синего (рис. 2) напомина только что рассмотренный спектр катиона метиленового синего: те же т полосы поглощения, две из которых расположены в ультрафиолетов области спектра. Отличие состоит в том, что максимумы полос сдвину в сторону коротких волн. Так первая полоса в ультрафиолете имеет ма симум при 244—245 mμ, вторая полоса в ультрафиолетовой области та же слегка сдвинута — до 290 mμ. В видимой области максимум поглощ ния значительно передвинут — до 630—634 mμ.

Наличие изомерных форм в растворе приводит к тому, что максиму становится в видимой области менее определенным (в среднем его шири достигает 4—5 mμ). Последнее обстоятельство затрудняет изучение вли ния ионной силы на положение ма симума поглощения этого красител

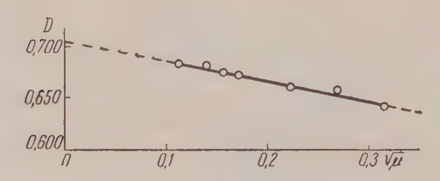


Рис. 3. Зависимость оптической плотности (λ = 663 mμ) от ионной силы раствора. Метиленовый синий: $c = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ M; pH = 3

Что касается спектра поглощени свободного основания толуидиново синего, которое образуется в щело ных растворах, то здесь возможн только качественная характеристика Это обусловлено чрезвычайной измен чивостью оптической плотности осн вания красителя. Попытки получит количественные результаты не увен чались успехом.

По нашим наблюдениям присоеди нение группы OH^- приводит к определенным изменениям спектра погл щения красителя: первый максимум; в ультрафиолете — 246 mμ; макси мум второй полосы — 278 mμ; наконец, в видимой области максимум п ремещается до 532—535 mμ *.

В табл. 3 приведены полученные нами данные по молярным коэффи циентам поглощения в максимумах основных полос поглощения катионо красителей. Ионная сила всех растворов равна 0,013 (pH = 1,92—1,93)

Таблица 3

Значение молярного коэффициента поглощения в максимумах основных полос поглощения для метиленового синего и толуидинового синего

Краситель	Длина волны, mμ	Молярный коэффициент поглощения, $\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Длина волны, mμ	Молярный коэффициент поглощения, $\varepsilon \cdot 10^{-4}$
Метиленовый синий	291	4,18	662—663	6,86
Толуидиновый синий	290	5,89	630—634	7,46

Представляет большой интерес количественная зависимость оптической плотности от ионной силы. На основании точных измерений оптической плотности метиленового синего в растворах с постоянным значением pH, но с разным содержанием нейтральной соли (хлористого калия), мы построили график зависимости оптической плотности красителя от корня квадратного из ионной силы раствора (рис. 3). Из графика видно,

* Войславский [20] показал, что в щелочном спирто-водном растворе максимум поглощения свободного основания толуидинового синего лежит при 530 mμ.

что величина оптической плотности уменьшается при увеличении ионной силы раствора, причем зависимость $D - \sqrt{\mu}$ вплоть до ионной силы, равной 0,1, носит линейный характер.

По закону Бугера — Бера молярный коэффициент поглощения определяется выражением

$$\varepsilon = \frac{D}{cd}, \tag{10}$$

где c — молярная концентрация и d — толщина поглощающего слоя в сантиметрах.

В знаменателе выражения (1) находятся величины, которые остаются неизменными во всех опытах: толщина поглощающего слоя раствора задана длиной кюветы, концентрация красителя также является величиной постоянной. Очевидно, уменьшение оптической плотности при увеличении ионной силы раствора может быть обусловлено уменьшением значения молярного коэффициента поглощения.

Если экстраполировать молярный коэффициент поглощения метиленового синего на нулевую ионную силу, пользуясь прямолинейной зависимостью, изображенной на рис. 3, то мы получим значение коэффициента поглощения при нулевой ионной силе раствора, равное 71 000. Это значение мы предлагаем считать характерным для данного вещества.

Непременным условием при определении указанной величины является подчиненность раствора вещества закону Бера. В данном случае при концентрациях метиленового синего, меньших или равных 10^{-5} M, закон Бера соблюдается, и, следовательно, уменьшение концентрации красителя не изменяет молярного коэффициента поглощения.

В вопросе о причинах, вызывающих изменение оптической плотности при добавке нейтральных солей, до сих пор не сложилось единого мнения. Гальбан и Кортюм [21, 22] показали, что спектр 2,4-динитрофенола изменяется при добавке не только электролитов, но и неэлектролитов (мочевины). Они считают, что причина лежит во взаимодействии частиц добавленного вещества с молекулами растворителя, окружающими ион динитрофенола.

Клотц [23] соглашается с приведенным выше мнением, но рассматривает это, как более частный случай, обусловленный спецификой динитрофенола с его полярными группами. Основную причину Клотц видит во влиянии коэффициентов активности. Им показано соответствие экспериментальных результатов по влиянию нейтральных солей на основные формы некоторых кислотно-основных индикаторов с теорией Дебая — Гюккеля.

Поэтому понятен интерес к сведениям по коэффициентам активности метиленового синего. Данные Ланге и Герре [24] по осмотическому коэффициенту водных растворов метиленового синего относятся к растворам с малой ионной силой и не могут быть использованы. Значения коэффициентов активности можно было бы получить, применяя электрод, обратимый по отношению к катиону метиленового синего.

Таким образом факт сильного влияния ионной силы раствора на спектр поглощения не вызывает сомнения. Тем не менее объяснение этого явления пока не может быть дано вследствие недостаточности экспериментального материала.

Выводы

1. Уточнено описание спектра поглощения метиленового синего. Установлено, что добавка нейтральных солей (увеличение ионной силы раствора) вызывает смещение в сторону длинных волн максимума поглощения красителя в видимой области спектра.

2. Установлена линейная зависимость оптической плотности метиленого синего от ионной силы раствора. Предложена в качестве характер-

ной величина молярного коэффициента при нулевой ионной силе (беск[...] нечном разведении).

3. Описан спектр поглощения катиона толуидинового синего и да[...] качественная характеристика поглощения свободного основания толу[...] динового синего.

Ленинградский государственный университет

Поступила 12.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Rabinovitsch, L. F. Epstein, J. Amer. Chem. Soc., 63, 69, 194[...]
2. G. V. Lewis, O. Goldschmid, T. T. Mogel, J. Bigeleisen, [...] Amer. Chem. Soc, 65, 1150, 1945.
3. L. Michaelis, S. Granick, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1212, 1945.
4. Т. П. Кравец, К. Л. Пескина, З. В. Жидкова, Изв. АН СССР, Се[...] физ. 14, 493, 1950.
5. А. П. Шектман, А. А. Красновский, Н. Е. Верещинский, Докл. АН СССР, 74, 767, 1950.
6. D. R. Lewin, T. Vickerstoff, Trans. Faraday Soc., 43, 491, 1947.
7. R. C. Merrill, R. W. Spencer, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3683, 1948.
8. H. W. Meyer, W. D. Tredwell, Helv. chim. acta, 35, 1460, 1952.
9. C. E. Nurnberg, L. L. Arnow, J. phys. Chem., 38, 71, 1934.
10. G. Kortüm, Z. phys. Chem., B34, 255, 1936.
11. F. Yles, Arch. phys. biol., 17, 75, 1944.
12. В. В. Перекалин, М. В. Савостьянова, Изв. АН СССР, Сер. физ. 12, 586, 1950.
13. E. Stolz, H. J. Conn, F. Knapp, A. Emery, Stain Technology, 25, 57, 195[...]
14. J. Ball, D. S. Jackson, Stain Technology, 28, 33, 1953.
15. W. S. Holmes, Industr. and Engng. Chem., 16, 35, 1924.
16. Т. П. Кравец, К. Л. Пескина, П. Н. Прибыткова, Изв. АН СССР Сер. физ., 12, 504, 1948.
17. R. C. Merrill, R. W. Spencer, K. Goetty, J. Amer. Chem. Soc., 70, 246[...] 1948.
18. Б. П. Никольский, М. С. Захарьевский, В. В. Пальчевский Уч. зап. ЛГУ, Сер. хим., № 211, вып. 15, 26, 1957.
19. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Ж. физ. химии 32, 128[...] 1958.
20. S. Woislawski, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5201, 1953.
21. H. Halban, G. Kortüm, Z. phys. Chem. 170, 351, 1934.
22. G. Kortüm, Z. phys. Chem., B 30, 317, 1935.
23. J. M. Klotz, Chem. Rev., 41, 373, 1947.
24. J. Lange, E. Herre, Z. phys. Chem., A 181, 329, 1938.

ABSORPTION SPECTRA OF METHYLENE AND TOLUIDINE BLUES

B. P. Nikolskiĭ **and** ***V. V. Palchevskiĭ*** *(Leningrad)*

Summary

The absorption spectra have been studied of aqueous solutions of methylene blue an[...] toluidine blue. The data obtained allows one to correct the description of the methylen[...] blue spectrum. The location of the absorption maximum for this dye was found to depend upon the ionic strength of the solution. It was also established that the optical densit[...] was linearly related to the latter. As a characteristic quantity it has been suggested to us[...] the value for the molar absorption coefficient at zero ionic strength. The absorption spectrum of toluidine blue has been described and a qualitative characterisation has been presented of the absorption of free basic toluidine blue.

ТОПОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММ РАВНОВЕСИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМ. III

Л. С. Палатник и И. М. Копелиович

В предыдущих статьях [1,2] авторами был предложен топоаналитический метод для качественного исследования диаграмм равновесия многокомпонентных эвтектических систем и для построения плоских сечений этих диаграмм.

Если заменить реальную гиперповерхность ликвидуса диаграммы равновесия n-компонентной эвтектической системы топологически эквивалентными участками гиперплоскостей, то, как показано в [2], можно вывести все уравнения гиперповерхностей, разделяющих области кристаллизации компонентов. Эти уравнения имеют единообразный симметричекий вид и легко выписываются благодаря удобной системе обозначений.

Приведем уравнение одной из гиперповерхностей, разделяющих области $(j-1)$-й и j-й кристаллизации, а именно, гиперповерхности $E_{12\ldots j}\,E_{12\ldots j,\;j+1}\ldots E_{12\ldots jn}\;12\ldots(j-1)$:

$$k_0\begin{vmatrix} x^{(2)}-x^{(2)}_{12\ldots j} & x^{(3)}-x^{(3)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n-j+2)}-x^{(n-j+2)}_{12\ldots j} \\ x^{(2)}_{12\ldots j,\,j+1}-x^{(2)}_{12\ldots j} & x^{(3)}_{12\ldots j,\,j+1}-x^{(3)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n-j+2)}_{12\ldots j,\,j+1}-x^{(n-j+2)}_{12\ldots j} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x^{(2)}_{12\ldots jn}-x^{(2)}_{12\ldots j} & x^{(3)}_{12\ldots jn}-x^{(3)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n-j+2)}_{12\ldots jn}-x^{(n-j+2)}_{12\ldots j} \end{vmatrix} +$$

$$+\,k_1\begin{vmatrix} x^{(3)}-x^{(3)}_{12\ldots j} & x^{(4)}-x^{(4)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n-j+3)}-x^{(n-j+3)}_{12\ldots j} \\ x^{(3)}_{12\ldots j,\,j+1}-x^{(3)}_{12\ldots j} & x^{(4)}_{12\ldots j,\,j+1}-x^{(4)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n-j+3)}_{12\ldots j,\,j+1}-x^{(n-j+3)}_{12\ldots j} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x^{(3)}_{12\ldots jn}-x^{(3)}_{12\ldots j} & x^{(4)}_{12\ldots jn}-x^{(4)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n-j+3)}_{12\ldots jn}-x^{(n-j+3)}_{12\ldots j} \end{vmatrix} + \ldots$$

$$\ldots + k_{j-2}\begin{vmatrix} x^{(j)}-x^{(j)}_{12\ldots j} & x^{(j+1)}-x^{(j+1)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n)}-x^{(n)}_{12\ldots j} \\ x^{(j)}_{12\ldots j,\,j+1}-x^{(j)}_{12\ldots j} & x^{(j+1)}_{12\ldots j,\,j+1}-x^{(j+1)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n)}_{12\ldots j,\,j+1}-x^{(n)}_{12\ldots j} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x^{(j)}_{12\ldots jn}-x^{(j)}_{12\ldots j} & x^{(j+1)}_{12\ldots jn}-x^{(j+1)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n)}_{12\ldots jn}-x^{(n)}_{12\ldots j} \end{vmatrix} +$$

$$+\,k_{j-1}\begin{vmatrix} x^{(j+1)}-x^{(j+1)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n)}-x^{(n)}_{12\ldots j} & T-T_{12\ldots j} \\ x^{(j+1)}_{12\ldots j,\,j+1}-x^{(j+1)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n)}_{12\ldots j,\,j+1}-x^{(n)}_{12\ldots j} & T_{12\ldots j\;j+1}-T_{12\ldots j} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x^{(j+1)}_{12\ldots jn}-x^{(j+1)}_{12\ldots j} & \ldots & x^{(n)}_{12\ldots jn}-x^{(n)}_{12\ldots j} & T_{12\ldots jn}-T_{12\ldots j} \end{vmatrix} = 0. \quad (1)$$

$x^{(2)}, x^{(3)}, \ldots, x^{(n)}$ с соответствующими нижними индексами суть концентрации эвтектических точек частных систем, составляющих данную n-компонентную систему.

Коэффициенты $k_1, k_2, \ldots, k_{j-1}$ $(k_0 = 1)$ определяются из $j = 1$ лине ных уравнений, которые получаются из условий, что (1) удовлетворяет при

$$\left.\begin{array}{ll} x^{(2)} = x_1^{(2)}, & x^{(3)} = x_1^{(3)}, \ldots, x^{(n)} = x_1^{(n)}, \\ x^{(2)} = x_2^{(2)}, & x^{(3)} = x_2^{(3)}, \ldots, x^{(n)} = x_2^{(n)}, \\ \cdots & \cdots \\ x^{(2)} = x_{j-1}^{(2)}, & x^{(3)} = x_{j-1}^{(3)}, \ldots, x^{(n)} = x_{j-1}^{(n)}. \end{array}\right\} \quad (}$$

Уравнения (1) и (2) включают в себя не только уравнения промеж точных гиперповерхностей, но и уравнения гиперплоскостей ликвиду (при $j = 1$ и $x^{(n+1)} \equiv T$) и солидуса (при $j = n$).

Как видно из формул (1), для составления уравнений всех гиперп верхностей, разделяющих области кристаллизаций, и для построени сечений этих поверхностей нужно знать концентрации и температуры вс эвтектических точек двойных, тройных и т. д. систем, составляющих да ную n-компонентную систему. Напомним, что точки плавления чисты компонентов рассматриваются для удобства как «одинарные» эвтектик

Однако легко показать, что для изучения диаграмм равновесия тои аналитическим методом достаточно задать только некоторое число эвте тических точек, и тогда остальные эвтектические точки определяют однозначно. Такое задание эвтектических точек можно произвести мн гими способами. Например,как указано в [3], можно задать для идеальн системы концентрации компонентов одной единственной наивысш эвтектики, откуда автоматически вычисляются концентрации всех ни ших эвтектик. В настоящей работе для построения плоских сечений ди грамм равновесия будут применены два удобных и простых способа зад ния эвтектических точек.

Первый способ. Задаются точки плавления компонентов («оди нарные» эвтектики) и все двойные эвтектики. Тогда определяются в гиперплоскости ликвидуса, ибо каждая такая гиперплоскость проходи через одинарную эвтектику и $n - 1$ «соседние» двойные эвтектики. Дале пересечения найденных гиперплоскостей ликвидуса по три, при услови равенства нулю всех концентраций кроме трех, участвующих в данно тройной системе (и при условии, что сумма всех концентраций равн

Таблица 1

Виды эвтектических точек		Концентрации компонентов			Температура, T
		A $x^{(1)}$	B $x^{(2)}$	C $x^{(3)}$	
Одинарные эвтектики	E_1	1	0	0	7
	E_2	0	1	0	6
	E_3	0	0	1	5
Двойные эвтектики	E_{12}	0,5	0,5	0	4
	E_{13}	0,5	0	0,5	3
	E_{23}	0	0,5	0,5	2

единице), дают точки тройных эвтектик. Пересечения гиперплоскосте ликвидуса по четыре, при условии равенства нулю всех концентраци кроме четырех, участвующих в данной четверной системе, дают точк четверных эвтектик и т. д. Наконец, пересечение всех гиперплоскосте ликвидуса дает n-ую эвтектику.

Второй способ. Задается n-ая эвтектика и все $(n-1)$-ые эв тектики. Тогда можно составить $n + (n-1)\, C_n^{n-1} = n^2$ уравнений дл

ахождения n^2 коэффициентов в уравнениях гиперплоскостей ликвидуса. Далее по первому способу находят все остальные эвтектики.

В качестве задаваемых эвтектических точек по первому и второму способам могут быть использованы концентрации и температуры эвтектических точек реальных простых эвтектических систем. Остальные эвтектиские точки не будут в общем случае совпадать с соответствующими точками реальных систем, но это обстоятельство ни в коей мере не влияет а топологическое решение вопроса.

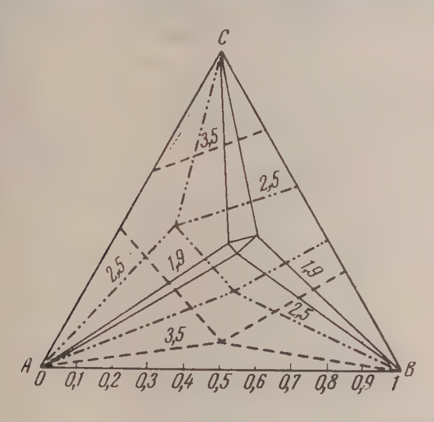


Рис. 1

Рис. 2

В качестве примера построения плоских сечений диаграмм равновесия эвтектических систем рассмотрим некоторую тройную систему. Задание эвтектических точек произведем по первому способу, причем температура для удобства вычислений задается в единицах условной температурной шкалы (табл. 1).

Тройная эвтектика определяется однозначно (табл. 2).

Таблица 2

Виды эвтектических точек		Концентрации компонентов			Температура, T
		A $x^{(1)}$	B $x^{(2)}$	C $x^{(3)}$	
Тройная эвтектика	E_{123}	0,27	0,35	0,38	1,85

При задании одинарных и двойных эвтектик нами для простоты выбрана ниспадающая последовательность температур, при которой температура плавления двойных эвтектик ниже, чем чистых компонентов. Возможен, конечно, при сохранении тех же концентраций и другой выбор последовательности температур. При этом топологическая картина расположения областей сосуществования фаз в плоских сечениях диаграмм равновесия может, естественно, измениться (некоторые области заменятся на другие).

Как следует из уравнений (1) и (2), все линии на плоских изотермических сечениях, а также линии ликвидуса (и, конечно, солидуса) на плоских политермических сечениях должны быть прямыми линиями. Остальные линии на плоских политермических сечениях должны быть кривыми второго порядка (и, в частности, могут быть прямыми линиями). Напомним [1, 2], что все гиперповерхности типа (1) являются гиперповерхностями второго порядка в пространстве n измерений.

В остальном полученные плоские сечения диаграмм равновесия тро ных эвтектических систем совершенно сходны с подобными сечениям построенными графическим методом (см., например, [4]).

На рис. 1 представлены изотермические сечения диаграммы равн весия указанной тройной системы при температурах 3,5; 2,5 и 1,9. I рис. 2 представлено политермическое сечение $x^{(1)} = 0,2$ этой тройной си темы.

В качестве второго примера построения плоских сечений диаграм равновесия эвтектических систем рассмотрим некоторую четверную си тему. Задание эвтектических точек произведем по второму способу (табл. 3

Таблица 3

Виды эвтектических точек		Концентрации компонентов A $x^{(1)}$	B $x^{(2)}$	C $x^{(3)}$	D $x^{(4)}$	Температура, T
Тройные эвтектики	E_{123}	0,33....	0,33...	0,33...	0	1
	E_{124}	0,33	0,33...	0	0,33....	2
	E_{134}	0,33.....	0	0,33...	0,33....	3
	E_{234}	0	0,33...	0,33...	0,33....	4
Четвертная эвтектика	E_{1234}	0,25	0,25	0,25	0,25	0

Остальные эвтектики определяются однозначно (табл. 4).

Замечание относительно выбора последовательности температур э тектических точек, приведенное выше при рассмотрении тройной сист мы, полностью относится и к данной четверной системе.

Таблица 4

Виды эвтектических точек		Концентрации компонентов A $x^{(1)}$	B $x^{(2)}$	C $x^{(3)}$	D $x^{(4)}$	Температура, T
Одинарные эвтектики	E_1	1	0	0	0	18
	E_2	0	1	1	0	21
	E_3	0	0	0	0	24
	E_4	0	0	0	1	27
Двойные эвтектики	E_{12}	0,5	0,5	0	0	4,5
	E_{13}	0,5	0	0,5	0	6
	E_{14}	0,5	0	0	0,5	7,5
	E_{23}	0	0,5	0,5	0	7,5
	E_{24}	0	0,5	0	0,5	9
	E_{34}	0	0	0,5	0,5	10,5

На рис. 3, *а*, *б* и *в* представлены изотермические сечения диаграмм равновесия выбранной четверной системы при условии постоянства ко центрации компонента D ($x^{(4)} = 0,2$). Эти сечения проведены в концентр ционном треугольнике, полученном при сечении концентрационно тетраэдра $ABCD$ плоскостью $x^{(4)} = 0,2$. Температуры изотермическ сечений на рис. 3, *а* и *б* показаны на соответствующих линиях. Изотерм ческое сечение на рис. 3, *в* соответствует $T = 1$.

Отметим некоторые особенности плоских изотермических сечени четверных систем, которые отличают их от подобных сечений тройн систем. Как видно из рис. 3, *б* и *в*, линии, отграничивающие области пе вичной и вторичной кристаллизаций, не сходятся в вершинах концент ционного треугольника (как в тройных системах). Расположение эт

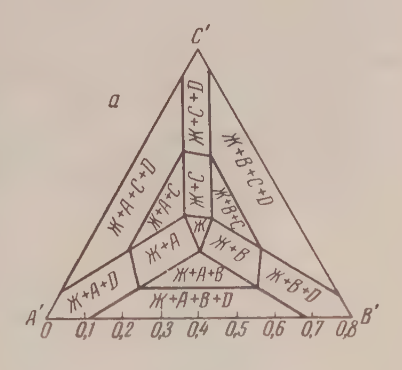
ний топологически подобно располо-
нию таких линий в тройных систе-
х с ограниченной растворимостью в
ердом состоянии. Характерно также
сположение новых областей вторич-
й и третичной кристаллизации, где
падает из раствора четвертый ком-
нент D.

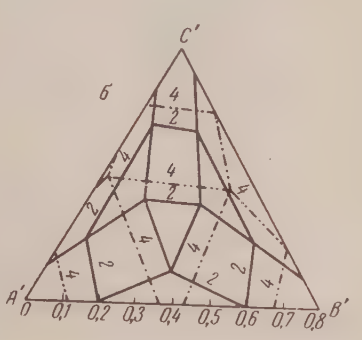
Рассмотрим несколько подробнее
рактерные особенности изотермиче-
их сечений диаграммы равновесия чет-
рной системы, для чего изучим про-
сс преобразования областей разделе-
я фаз на этих сечениях при пониже-
и температуры.

Как видно из рис. 3,*а*, с понижени-
температуры вначале возникают
лизи углов концентрационного тре-
ольника области смесей жидкого рас-
ора с чистыми компонентами A, B и
В дальнейшем эти области расши-
ются, причем линии, их ограничи-
ющие, передвигаются параллельно
мим себе к центру концентрацион-
го треугольника, сужая область жид-
го раствора. Далее, также вблизи
лов треугольника, появляются обла-
и сосуществования жидкости с дву-
чистыми компонентами A и D, B и
, C и D.

Рассмотрим, например, изотермическое
чение, соответствующее $T=6$ (рис. 3, *а*)
cdeg представляет собой область жид-
го раствора; *abhi*, *egkl*, *cdnm* — обла-
и смесей жидкости соответственно с
стыми компонентами A B, и C; $A'hi$,
kl, $C'mn$ — области смесей жидкости
ответственно с двумя чистыми компо-
нтами A и D, B и D, C и D.

С дальнейшим понижением темпе-
туры область жидкости, постепенно
жаясь, становится замкнутой — тре-
ольником. Области первичной кри-
аллизации компонентов превращают-
в полосы, отходящие от сторон
го треугольника к углам концент-
ционного треугольника. Линии, от-
аничивающие полосы первичной кри-
аллизации, не сходятся, как было
азано, в вершинах углов концентра-
онного треугольника. Часть полос,
илегающая к углам концентрацион-
го треугольника, постепенно запол-
ется растущими областями вторич-
й кристаллизации компонентов A и
B и D, C и D. В остальной части
нцентрационного треугольника воз-
кают области вторичной кристал-





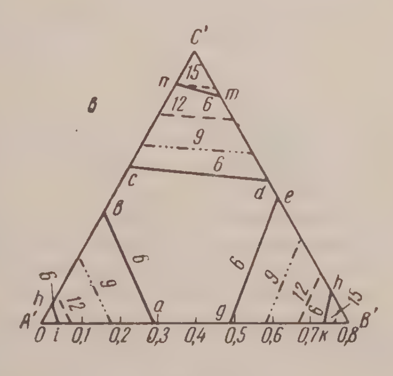


Рис. 3

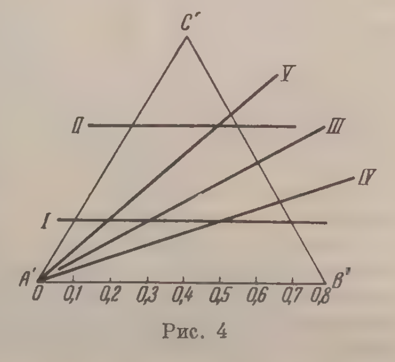


Рис. 4

лизации компонентов A и B, A и C, B и C. Эти последние области с пониж нием температуры постепенно вытесняются растущими со сторон конце трационного треугольника областями третичной кристаллизации. Расп ложение областей изотермического сечения при $T = 1$ видно из рис. 3, где помечены области сосуществования фаз.

При дальнейшем понижении температуры до температуры четверно эвтектической точки будут происходить следующие процессы преобр зования областей изотермических сечений: 1) область жидкой фазы буд

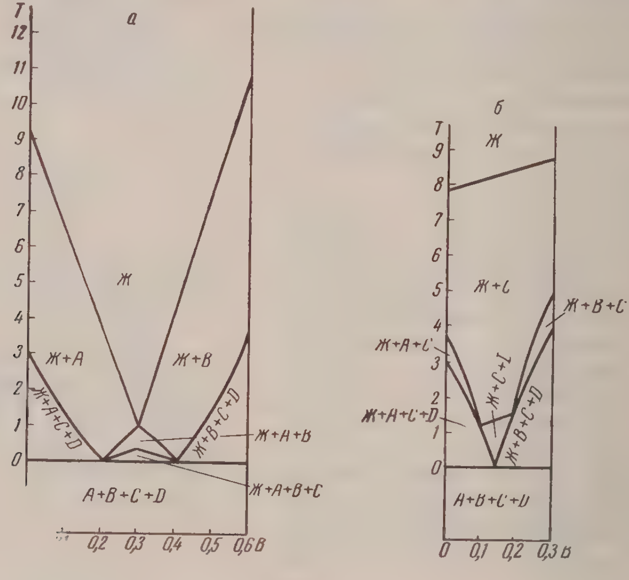


Рис. 5

сужаться до точки; 2) полосы, идущие к углам концентрационного тр угольника, будут также сужаться, но угол между линиями, отгранич вающими эти полосы, не устремляется к нулю; 3) области вторичн кристаллизации в этих полосах будут расти за счет областей первичн кристаллизации; 4) области третичной кристаллизации будут расширят ся за счет всех других областей.

На рис. 4 показаны положения пяти плоских политермических сеч ний: сечения I $(x^{(3)} = x^{(4)} = 0{,}2)$, сечения II $(x^{(3)} = 0{,}5;\ \ x^{(4)} = 0{,}2$ сечения III $(x^{(2)} = x^{(3)};\ \ x^{(4)} = 0{,}2)$, сечения IV $(x^{(2)} = 2x^{(3)},\ \ x^{(4)} = 0,$ и сечения V $(x^{(2)} = 0{,}5\,x^{(3)};\ \ x^{(4)} = 0{,}2)$. Большой интерес представля политермические сечения, исходящие из углов концентрационного тетр эдра $ABCD$. Они будут рассмотрены в другой работе.

На рис. 5,*а*,*б* и 6,*а*, *б*, *в* представлены выбранные политермические с чения. При сравнении между собой рис. 5,*а* и 5,*б*, рис. 6,*а*, 6,*б* и 6,*в* ви но, как изменяются области сосуществования фаз при переходе от одно сечения к другому. Так, например, в сечении III не существует област $Ж + B$ и $Ж + C$, и линия ликвидуса совпадает с линией, отграничива щей область $Ж + B + C$. В сечении IV появляется область $Ж + B$, в с чении V — область $Ж + C$.

Характерной особенностью политермических сечений III, IV, V, и ходящих из вершины A' концентрационного треугольника при $x^{(4)} =$ (рис. 4), является то, что при малых концентрациях компонентов B и область $Ж + A + D$ не сменяется при понижении температуры на о ласть третичной кристаллизации. Этот факт связан, конечно, с тем, ч угол между линиями, отграничивающими полосы первичной и вторичн

[кр]исталлизации на изотермических сечениях (рис. 3,*б* и *в*), не стремится [к н]улю при понижении температуры до температуры четверной эвтекти[че]ской точки.

Рассмотрим еще полученные плоские изотермические и политерми[че]ские сечения с точки зрения правила о соприкасающихся областях [ра]зделения фаз [5, 6].

Все изотермические сечения (рис. 1, 3,*а*, 3,*б*, 3,*в*) являются неузловыми [и] правило о соприкасающихся областях разделения к ним полностью

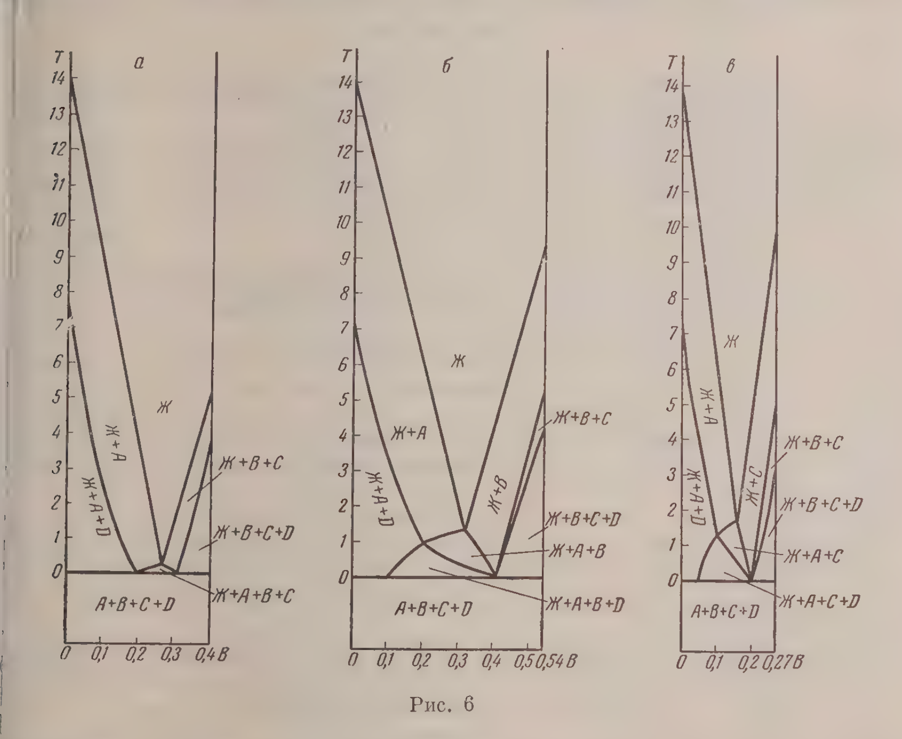


Рис. 6

[п]рименимо. Что касается политермических сечений, то часть из них [я]вляется узловыми, и поэтому относительно некоторых границ разделе[н]ия областей сосуществования фаз на эти сечения указанное правило [н]е может быть применено. Сечение *III* (рис. 6,*а*) является узловым, так [к]ак оно проходит через четверную эвтектическую точку. Здесь правило [о] соприкасающихся областях разделения не выполняется по отношению [к] линиям, разделяющим области *Ж* и *Ж* + *B* + *C*, *Ж* + *A* и *Ж* + *A* + + *B* + *C*, и по отношению к граничным точкам между областями *Ж* и [Ж] + *A* + *B* + *C*, *Ж* + *A* + *D* и *Ж* + *A* + *B* + *C*. Сечения *I* (рис. 5,*а*), *IV* [(]рис. 6,*б*) и *V* (рис. 6,*в*) являются узловыми, так как они проходят через [п]ересечение нескольких поверхностей разделения фаз. На сечении *I* [п]равило не применимо к линиям, разделяющим области *Ж* + *A* и *Ж* + *A* + + *C* + *D*, *Ж* + *B* и *Ж* + *B* + *C* + *D*; на сечении *V* — к граничной точ[к]е между областями *Ж* + *A* + *C* и *Ж* + *B* + *C* + *D*. Остальные поли[т]ермические сечения (рис. 2, 5,*б*) являются неузловыми.

Выводы

1. В работе показано, как при помощи общих формул топоаналити[ч]еского метода могут быть построены плоские сечения диаграмм равно[в]есия эвтектических систем. Для этого предложены простые способы зада[н]ия эвтектических точек.

2. Построены изотермические и политермические плоские сечен диаграмм равновесия двух эвтектических систем — тройной и четверно
3. Показаны некоторые характеристические особенности плоских с чений диаграмм равновесия четверных эвтектических систем.

Политехнический институт им. В. И. Ленина
Государственный университет им. А. М. Горького
Харьков

Поступила
13.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Палатник и И. М. Копелиович, Ж. физ. химии, **30**, 19, 195
2. Л. С. Палатник и И. М. Копелиович, Ж. физ. химии, **31**, 952, 195
3. Л. С. Палатник, Ж. физ. химии, **30**, 1438, 1956.
4. Д. А. Петров, Тройные системы, Изд-во АН СССР, 1953.
5. Л. С. Палатник и А. И. Ландау, Ж. физ. химии, **29**, 1784, 1955.
6. Л. С. Палатник и А. И. Ландау, Ж. физ. химии, **29**, 2054, 1955.

A TOPOANALYTICAL STUDY OF EQUILIBRIUM DIAGRAMS OF MULTI-COMPONENT EUTECTIC SYSTEMS. III

L. S. Palatnik **and** ***I. M. Kopeliovich*** *(Kharkov)*

Summary

In the report the authors' results [1,2] are used for plotting and topoanalytically exami ing the planar sections of the equilibrium diagrams of multi-component eutect systems.

It has been shown that in order to obtain equation (1) for all the hypersurfaces sep rating the regions of crystallization a limited number of eutectic points of the particul systems constituting the given n-component system should be given. The other eutect points will then follow unilaterally. Two simple ways of assigning the eutectic poin have been suggested.

Isothermal and polythermal planar sections of the equilibrium diagrams of ternary an quaternary eutectic systems have been plotted. The characteristic properties have been i vestigated for the sections of equilibrium diagrams of a quaternary system.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 9

О ПОРЯДКЕ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА НА ДВУОКИСИ МАРГАНЦА

Б. П. Брунс и Н. А. Шурмовская

Одним из видов воздействия реакции на катализатор является изменение его химического состава. Если в результате изменения условий протекания реакции (температуры и парциальных давлений реагирующих компонентов) катализатор переходит в новую фазу, то его каталитическая активность претерпевает резкое скачкообразное изменение [1—9].

В других случаях реакция сопровождается изменением состава катализатора без перехода в новую фазу, что имеет место при образовании твердых растворов между исходным катализатором и продуктами его взаимодействия с одним из компонентов реакции. При стационарном течении процесса изменение условий протекания реакции вызывает непрерывное изменение активности катализатора. Примером такой реакции может служить каталитическое окисление окиси углерода на активной двуокиси марганца, разбору которого и посвящена настоящая статья.

Проведенными ранее исследованиями [10—15] было показано, что каталитическое окисление окиси углерода на двуокиси марганца сопровождается частичным ее восстановлением, приводящим к снижению активности катализатора.

Процесс восстановления MnO_2 изучался рядом исследователей [16—18], которые показали, что в зависимости от условий восстановления из MnO_2 можно удалить от 5 до 11% кислорода без изменения ее решетки. Таким образом продукт частичного восстановления MnO_2 является твердым раствором низшего окисла марганца в высшем.

Свежий образец двуокиси марганца обладает высокой каталитической активностью, которая по мере течения реакции постепенно падает, достигая через некоторое время постоянного значения. При соотношениях парциальных давлений CO и O_2, не очень отличающихся от стехиометрического, активность катализатора при стационарном состоянии его работы составляет $^1/_{10}$ первоначальной активности. То же значение активности приобретает катализатор при длительной обработке его чистой окисью углерода. Катализатор, снизивший свою активность, полностью восстанавливает ее при прогреве в кислороде. Приведенные данные хорошо объясняются, если допустить, что на поверхности двуокиси марганца существуют два рода активных участков: участки переменной активности, выходящие из строя по мере течения каталитического процесса (участки I рода), и участки постоянной активности, устойчивые как в смеси $CO + O_2$, так и по отношению к воздействию чистой окиси углерода (участки II рода).

Как на свежем препарате MnO_2, так и по достижении им постоянной активности в смеси $CO + O_2$ с парциальными давлениями, близкими к стехиометрическому, реакция протекает по первому порядку по окиси углерода и нулевому — по кислороду [12, 13, 15].

Механизм каталитического процесса на MnO_2 с постоянной активностью заключается в попеременном восстановлении и окислении активных участков поверхности [15, 19]. Для протекания реакции на свежем препарате MnO_2 С. З. Рогинским и Я. Б. Зельдовичем [12, 13] были предло-

жены два варианта схемы «предсорбционного катализа», из которых мы воспользуемся вторым, представляющимся нам более вероятным.

Эту схему мы примем для протекания каталитической реакции на участках I рода. Ее можно представить в виде следующих стадий:

$$\left.\begin{aligned} &1.\quad MnO_2 + CO \longrightarrow MnO^* + CO_2.\\ &2.\quad MnO^* + {}^1/_2O_2 \longrightarrow MnO_2.\\ &3.\quad MnO^* \longrightarrow MnO.\\ &4.\quad MnO + {}^1/_2O_2 \longrightarrow MnO_2.\end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Здесь MnO_2 и MnO условно обозначают участки поверхности в окисленном и восстановленном состоянии, а MnO^* — активное состояние свежевосстановленного участка. Состояние MnO^* способно к быстрой реакции с кислородом, а MnO реагирует с кислородом очень медленно.

При большом избытке кислорода по сравнению с окисью углерода следует ожидать, что скорость окисления участков I рода, перешедших в неактивное состояние, станет вполне ощутимой, и часть их начнет принимать участие в каталитическом процессе. Активность катализатора, следовательно, начнет возрастать по мере увеличения отношения $[O_2] : [CO]$.

В одной из ранних работ было показано, что каталитическая активность двуокиси марганца линейно падает с увеличением количества отнятого от нее кислорода [20].

Для вывода зависимости скорости реакции от парциальных давлений реагирующих газов обозначим константы скорости элементарных реакций (1) через k_1, k_2, k_3 и k_4, доли активных участков в состоянии MnO_2 через θ и в состоянии MnO^* через φ. При стационарном состоянии процесса

$$\frac{d\theta}{dt} = -\theta k_1 [CO] + 2\varphi k_2 [O_2] + 2(1-\theta-\varphi) k_4 [O_2] = 0\,,$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \theta k_1 [CO] - \varphi k_3 - 2\varphi k_2 [O_2] = 0$$

Решая эти уравнения, получим

$$\theta = \frac{2k_4 [O_2] (k_3 + 2k_2 [O_2])}{2k_4 [O_2] (2k_2 [O_2] + k_3) + k_1 [CO] (2k_4 [O_2] + k_3)}\,. \qquad (2)$$

Это выражение можно значительно упростить, если принять во внимание значения входящих в него констант. Наименьшее значение имеет, несомненно, k_4, которая, как это отмечалось выше, в 100 раз меньше k_1 и k_2, как показали наши опыты [15], в несколько раз больше k_1. Следовательно, $k_4 \leqslant k_1 < k_2$. Можно приблизительно оценить и значение k_3. При протекании реакции $CO + {}^1/_2O_2 \rightarrow CO_2$ на свежем препарате MnO_2, при давлении O_2 порядка 20—40 *мм* рт. ст. количество CO, окисляющееся за счет газообразного кислорода, в несколько раз больше количества CO, окисляющегося за счет кислорода катализатора [20]. Следовательно, при указанном давлении O_2 участок I рода успевает в среднем несколько раз послужить передатчиком кислорода, прежде чем выйдет из строя. Иначе говоря, при не очень низких давлениях кислорода $k_3 < k_2 [O_2]$. Если принять во внимание указанные соотношения констант элементарных реакций (1), то в выражении (2) можно пренебречь членами, содержащими множитель k_4, после чего оно примет вид

$$\theta = \frac{2k_4 [O_2] (k_3 + 2k_2 [O_2])}{k_3 k_1 [CO]} \qquad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что при стационарном протекании реакции доля участков I рода, находящихся в состоянии MnO_2, обратно пропорциональна давлению окиси углерода.

Скорость каталитического процесса на участках I рода будет

$$-\frac{d[CO]}{dt}=\theta k_1[CO]=\frac{2k_4[O_2](k_3+2k_2[O_2])}{k_3} \qquad (4)$$

Обозначив константу скорости реакции на участках II рода через k_1', получим суммарную скорость процесса на обоих типах участков двуокиси марганца

$$-\frac{d[CO]}{dt}=k'_1[CO]+\frac{2k_4[O_2](k_3+2k_2[O_2])}{k_3}. \qquad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что при небольших давлениях кислорода реакция должна протекать по первому порядку по окиси углерода, что и наблюдается в действительности [15]. При большом давлении кислорода можно считать, что $k_3 \ll k_2[O_2]$. Для скорости реакции на участках I рода тогда вместо выражения (4) получим

$$-\frac{d[CO]}{dt}=\frac{4k_2k_4[O_2]^2}{k_3}=k_c. \qquad (6)$$

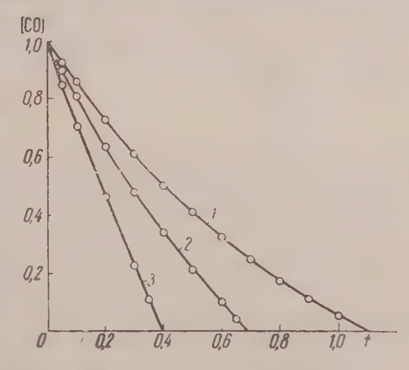
При $[CO] \ll [O_2]$ величину k_c следует считать постоянной и выражение (5) можно заменить на

$$-\frac{d[CO]}{dt}=k_1'[CO]+k_c \qquad (7)$$

Интегрируя уравнение (7), получим

$$[CO]=\frac{(k_1'[CO]_0+k_c)e^{-k_1't}-k_c}{k_1'}. \qquad (8)$$

Соотношение между константами k'_1 и k_c можно установить из следующих соображений. Для электролитической двуокиси марганца [15] активность катализатора, определяемая участками постоянной активности, составляет только 0,1 от первоначальной, т. е. максимально возможной. Следовательно, если значительная часть участков переменной активности будет находиться в окисленном состоянии, то k_c станет в несколько раз больше, чем $k'_1[CO]$. На рисунке представлены кривые, рассчитанные по уравнению (8), и выражающие изменение концентрации окиси углерода во времени для трех значений соотношения $k_c : k'_1[CO]_0$. Из рисунка видно, что начиная со значения этого отношения, равного единице, реакция должна протекать практически по нулевому порядку по CO.



Течение каталитического процесса согласно уравнению (8) при различных отношениях $k_c : k'_1[CO] = n$: *1* — $n = 0,5$; *2* — $n=1$; *3* — $n=2$. Начальное значение $[CO]_0$ принято за единицу

Этот вывод находится в полном согласии с нашими исследованиями [14], которые показали, что при окислении 0,5% CO в смеси с воздухом на целом ряде катализаторов, содержащих основным компонентом MnO_2, скорость реакции не зависит от концентрации окиси углерода. Естественно, что нулевой порядок в данном случае является только кажущимся, так как он определяется увеличением активности катализатора по мере течения реакции, вследствие возрастания отношения $[O_2] : [CO]$.

Значительный переход участков переменной активности из неактивного в активное состояние может иметь место и при соотношениях $[O_2] : [CO]$,

близких к стехиометрическому, если реакцию проводить при повышенной температуре.

Температура влияет на скорость реакции на участках постоянной и переменной активности неодинаково. Энергия активации на первых колеблется в пределах 2000—6000 *кал/моль* [12, 13, 15]. Для участков переменной активности энергия активации E_c согласно уравнению (6) равна

$$E_c = E_2 + E_4 - E_3, \tag{9}$$

где E_2, E_3 и E_4— энергии активации элементарных реакций (1). Из трех значений энергий активаций, входящих в равенство (9), непосредственно определено только E_4, которое равно 12 000 *кал/моль* [12, 13]. О значениях E_2 и E_3 можно сделать заключение на основании следующих данных. Выше 50—70° С при небольших значениях отношения $[O_2]:[CO]$ скорость каталитического окисления CO на MnO_2 резко возрастает, что следует приписать возрастанию роли участков переменной активности в суммарном каталитическом процессе. Энергия активации при температурах выше 50—70° С достигает 10 000—12 000 *кал/моль* [15, 21, 22]. Следовательно E_2 и E_3 или малы, или близки по абсолютной величине. Таким образом энергия активации при повышенной температуре определяется в основном значением E_4.

При выводе кинетического уравнения реакции окисления окиси углерода на MnO_2 мы принимали во внимание только реакции на поверхности катализатора. В действительности же имеет место обеднение кислородом всей твердой фазы MnO_2 [23]. Однако последнее не изменит всего хода рассуждения, и обмен между поверхностью и твердой фазой скажется только на скорости установления стационарного состояния каталитического процесса.

Совершенно аналогично двуокиси марганца ведет себя при каталитическом окислении CO и закись никеля [24], активность которой, очевидно, также зависит от соотношения $[O_2]:[CO]$. Двуокись марганца, следовательно, не является единственным примером окислительного катализатора, способного к изменению активности без перехода в новую фазу.

Выводы

1. Показано на основании предложенной ранее схемы протекания каталитического окисления окиси углерода на двуокиси марганца [12, 13], что при стационарном течении процесса активность MnO_2 должна зависеть от парциальных давлений реагирующих компонентов.

2. Пользуясь выдвинутыми нами в прошлых работах представлениями о наличии на двуокиси марганца двух типов активных участков — постоянной и переменной активности, выведено уравнение для скорости каталитического окисления CO на MnO_2.

3. Выведенное уравнение хорошо объясняет протекание реакции по первому порядку по CO при малых значениях $[O_2]:[CO]$ и по нулевому при больших значениях $[O_2]:[CO]$.

Всесоюзный научно-исследовательский институт антибиотиков

Поступила 13.IV.1957.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Pease, H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 44, 1637, 1922.
2. K. A. Jones, H. S. Taylor, J. Phys. Chem., 27, 623, 1923.
3. A. T. Larson, F. E. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 47, 346, 1925.
4. Г. К. Боресков и Т. П. Соколова, Ж. физ. химии, 18, 87, 1944.
5. Г. К. Боресков, В. П. Плигунов, Ж. прикл. химии, 13, 329, 653, 1940.
6. Г. К. Боресков, Э. Э. Рудерман, Ж. физ. химии, 14, 161, 1940.
7. Г. К. Боресков, Ж. физ. химии, 14, 1337, 1940.
8. Г. Е. Брауде, Б. П. Брунс, Ж. физ. химии, 22, 488, 1948.

). Г. Корнейчук, И. Хризман, Ж. физ. химии, 18, 386, 1944.
). L. Mathien-Levy, M. Geleso, Bull. Soc. Chim. France 53, 1039, 1933.
1. A. Lamb, W. Veil, J. Amer. Chem. Soc., 47, 123, 1925.
2. Я. Б. Зельдович, С. З. Рогинский, Acta phys.-chim. URSS, 1, 554, 1934.
3. С. З. Рогинский, Я. Б. Зельдович, Acta phys.-chem. URSS, 1, 595, 1934.
4. Н. А. Шурмовская и Б. П. Брунс, Ж. физ. химии, 9, 301, 1937.
5. Н. А. Шурмовская и Б. П. Брунс, Ж. физ. химии. 14, 1183, 1940.
6. M. Le Blanc, G. Wehner, Z. phys. Chem., 168, A, 59, 1934,
7. С. С. Марков, Диссертация. Ленинград, ГИПХ, 1951.
.8. Е. Я. Роде, Кислородные соединения марганца, Изд-во АН СССР, 1952.
19. Б. П. Брунс, Ж. физ. химии, 21, 1011, 1947.
20. Б П. Брунс, Acta phys.-chim. URSS, 7, 875, 1937.
21. B. Neumann, C. Kröger, K. Iwanowsky, 25, 1306, 1951 Z. Electrochem., 37, 121, 1931.
22. L. Mathien-Levy, Ann. de Mines, 138, 23, 1949.
23. Н. А. Шурмовская, Б. П. Брунс и З. Я. Мельникова, Ж. физ. химии, 25, 1306, 1951.
24. G. Parravano, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1448, 1453, 1953.

ON THE REACTION ORDER FOR THE CATALYTIC OXIDATION OF CARBON MONOXIDE ON MANGANESE DIOXIDE

B. P. Bruns **and** ***N. A. Shurmovskaya*** *(Moscow)*

Summary

Based on the previously suggested mechanism for the catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide (Ya. B. Zeldovich and S. Z. Roginsky), it has been shown that in the steady state process the activity of MnO_2 should depend upon the partial pressure of the reagents. An equation has been derived for the rate of the catalytic oxidation of CO on MnO_2, using the conception proposed by us in former studies, as to the presence on manganese dioxide of two types of active centers, namely, of constant and variable activity.

The derived equation satisfactorily interprets the first order course of the reaction with respect to CO for small values of $(O_2):(CO)$ and the zero order for large values of this ratio.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ФОТОДЕСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА С ОКИСИ ЦИНКА

Ю. П. Солоницын

Некоторые авторы, исследуя проводимость и фотопроводимость окис[и] цинка, приходят к заключению, что кислород, адсорбированный окисью цинка, десорбируется под действием света [1—3]. Вывод о фотодесорбци[и] кислорода с ZnO, сделанный на основании косвенных данных, требуе[т] прямого экспериментального подтверждения, поэтому задачей настояще[й] работы было обнаружение и изучение этого явления прямым манометри[]ческим методом.

Опыт с одновременным исследованием проводимости двух образцов в работе [1] п[о] существу является опытом манометрическим, однако, несмотря на наличие в распоря[]жении авторов весьма совершенных манометров — ионизационного и термопарного в работе нет никаких указаний на то, что они обнаружили явление фотодесорбции кис[]лорода обычным манометрическим способом.

Предварительные опыты по фотодесорбции кислорода с окиси цинка проводилис[ь] нами на установке, описанной в работе [4], снабженной тепловым манометром типа Пи[]рани чувствительностью $1 \cdot 10^{-4}$ *тор/мм* шкалы фотозаписи (для кислорода). Опыты про[]водились на образцах порошкообразной окиси цинка (марки «чистая для люминофоров»), на окиси, полученной сжиганием металлического цинка в кислороде (непосредствен[]но в кювете) или медленным окислением цинка, напыленного в вакууме на стенки кю[]веты. Порошкообразные образцы перед адсорбцией кислорода тренировались при нагре[]вании до прекращения выделения газов в темноте и под действием света. Затем длитель[]ной сорбцией кислорода при давлении ~ 1 *атм* при комнатной температуре или даже при нагревании образцы насыщались кислородом в надежде усилить таким образом явление фотодесорбции (предполагалось, что под действием света десорбируется акти[]вированно адсорбированный кислород). При работе с образцами, полученными сжига[]нием цинка в кислороде или оксислением распыленного цинка, по возможности тща[]тельно тренировался исходный металлический цинк. После окисления цинка остаток кислорода удалялся кратковременной откачкой при комнатной температуре (5—10 мин.), при этом считалось, что образец имеет достаточное количество адсорбированного кислорода, и нет надобности вводить его специально.

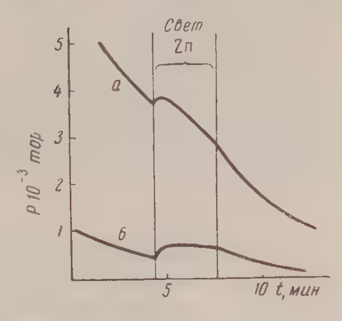
Большинство опытов дало отрицательный результат. Только в некоторых случаях при освещении образца ультрафиолетовым светом ($\lambda < 240$ mμ) на[]блюдалось выделение в объем газов, не конденсирующихся при —183°С, которое было принято за фотодесорбцию кислорода [5]. Более тщательное изучение явления показа[]ло, что оно наблюдается только либо при недостаточной тренировке образцов, либо при специальном введении в рабочий сосуд незначительного количества паров воды. Это явление, по существу, не отличается от фотодиссоциации воды, адсорбированной на распыленном металлическом цинке [6, 7], и должно быть, по-видимому, приписано фотодиссоциации воды, адсорбированной на окиси цинка.

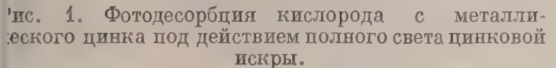
Таким образом наблюдавшаяся нами в предварительных опытах фотодесорбция кислорода была, очевидно, связана с недостаточной чистотой образцов (неполное уда[]ление воды); на чистых же образцах, насыщенных кислородом, никакой фотодесорбции кислорода обнаружить не удалось.

Ввиду неудачи предварительных опытов было решено провести опыт более последовательно, постепенно окисляя металлический цинк и в про[]цессе окисления контролируя наличие фотодесорбции кислорода. Совер[]шенно неожиданно, вопреки данным работы [6], фотодесорбция кислоро[]да была обнаружена на свежераспыленном металлическом цинке. Однако едва ли следует думать, что явление происходит действительно на поверх[]ности чистого металлического цинка, скорее на тонкой пленке окиси, которая образуется на поверхности в процессе сорбции кислорода.

На рис. 1 мы видим на фоне темновой сорбции кислорода обратимое возрастание давления при облучении образца светом цинковой искры

[м]аксимум интенсивности излучения лежит около 210 mμ), которое мож[н]о приписать фотодесорбции кислорода, поскольку до адсорбции его ни[к]акого действия света на адсорбент не наблюдалось. Позднее, при более





[Р]ис. 1. Фотодесорбция кислорода с металли[ч]еского цинка под действием полного света цинковой искры.

На фоне темновой сорбции кислорода видно обра[т]имое повышение давления, вызываемое облучением [о]бразца (барограмма *б* — продолжение барограммы *а*)

[т]щательном повторении опыта, было показано, что явление наблюдается при облучении образца также и близкой ультрафиолетовой радиацией, а именно лампой СВДШ-250 со стеклянным конденсором.

После стояния образцов с сорбированным на них кислородом в течение нескольких часов без какой-либо дополнительной обработки явление фотодесорбции исчезает, и ни впуск новой порции кислорода, ни нагревание образца в кислороде (вплоть до полного окисления) не приводят к возрождению фотодесорбции кислорода. Это обстоятельство объясняет отрицательный результат опытов работы [6] и отчасти наших предварительных опытов, так как и в тех и в других сорбция кислорода проводилась достаточно длительное время.

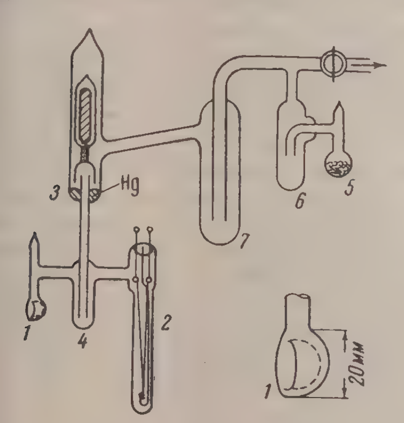


Рис. 2. Схема установки. *1* — кювета; *2* — манометр; *3* — ртутный затвор; *4* — ловушка для ртути; *5* — сосуд для получения кислорода; *6* — пылеуловитель; *7* — ловушка, охлаждаемая жидким воздухом

Для повышения чистоты дальнейшие опыты были проведены на новой установке (рис. 2), которая отличается от предыдущей в основном тем, что вместо крана, отделяющего рабочий сосуд, имеет ртутный затвор *3*, управляемый магнитом.

Непосредственно под затвором припаяна маленькая ловушка *4*, необходимая для улавливания жидкой ртути, которая может прорваться в рабочий сосуд при больших перепадах давления на затворе. При надобности эта ловушка может быть использована также и для вымораживания ртутных паров. Единственный кран, имеющийся в высоковакуумной части установки, отделен от рабочего сосуда ловушкой *7*, охлаждаемой жидким воздухом, которая одновременно является осушителем для впускаемого в рабочий сосуд кислорода. Кислород, как и прежде, добывался нагреванием кристаллов $KMnO_4$.

Во всех дальнейших опытах применялись тонкостенные стеклянные кюветы *1*, выполненные в виде дьюаровской ложки — полусферы с двойными стенками, между которыми помещается исследуемый порошкообразный образец. Такая конструкция кюветы позволяет при незначительном объеме получить значительную облучаемую поверхность. Для заполнения кюветы требуется малое количество порошка и нет надобности наносить его на стенки кюветы, как это обычно делается.

Большинство образцов до помещения в кювету прокаливалось на воздухе в тигельной печи или в пламени стеклодувной горелки в течение 10—20 мин. при 600—700° С. Тренировка перед опытом, как правило, состояла в прокалке

в вакууме всего рабочего сосуда (1 час при 100°С) и отдельно кюветы образцом (3—4 часа при 350—400°С). Кислород впускался в рабочий сос порциями, в большинстве случаев при давлении $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ *тор*, и выдерживал до прекращения падения давления. Остаток кислорода обычно откачивался. По ск рости падения давления и по количеству поглощенного газа делались качественн выводы о сорбционной способности образцов.

Для регистрации давления, как и прежде, использован манометр Пирани с фот записью, но чувствительность повышена до $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ *тор/мм* шкалы фотозаписи. Мож подсчитать, что в работе [1] (рис. 6 статьи [1]) в результате освещения с образца д сорбировалось $\sim 10^{13}$ молекул. В наших условиях, при объеме рабочего сосуда окол 10 *см*^{3} и при отсутствии обратной сорбции или сорбции на неосвещенных местах, выд ление такого количества газа должно вызвать повышение давления примерно н $3 \cdot 10^{-5}$ *тор*. Чувствительность примененного манометра позволяет обнаружить так изменение давления

Всего было исследовано более 20 образцов окиси цинка различног происхождения и различной обработки. В результате этих исследовани выяснено, что наибольший и наиболее устойчивый эффект фотодесорб ции кислорода имеют образцы, активированные прокалкой в восстана ливающем пламени горелки, т. е. на окиси цинка, обогащенной избыточ ным цинком [8]. Такого рода образцы имеют также и наибольшую сорб ционную способность по отношению к кислороду, почти не уступающу сорбционной способности свежераспыленного металлического цинка Сорбционная способность окиси, предварительно прокаленной на воздух или в кислороде, крайне низка и ника кой фотодесорбции кислорода на ней, ес тественно, наблюдать не удается.

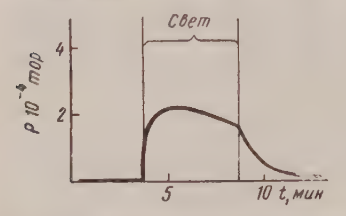


Рис. 3. Характерная форма барограммы фотодесорбции кислорода с окиси цинка при освещении близким ультрафиолетовым светом ($\lambda > 310$ mμ)

Рис. 3 (копия фотозаписи) воспроизво дит характерную форму барограммы фото десорбции. Явление по своему характер мало зависит от того, освещается ли обра зец полным светом лампы СВДШ-250 или сквозь черный светофильтр (стекл УФС-3). Почти столь же эффективно оказывается и лампа накаливания. Поэтому большинство опытов было сделано с кинолампой 300 W со стеклянным конденсором и соответствующими светофильтрами (раствор медного купороса с аммиаком в стеклянной кювете, прозрачный в области 360—440 mμ [9], органический инфракрасный светофильтр, прозрачный в области примерно от 1 до 2 μ и др.).

Поскольку опыты проводятся в сосуде с ртутным затвором, то есть опасность, что наблюдаемое явление может быть вызвано действием света на ртутные пары либо на адсорбированные атомы ртути. Это опасение отчасти рассеивается тем, что фотодесорбция кислорода имеет место при облучении образцов светом лампы накаливания (сплошной спектр) и окончательно устраняется тем, что фотодесорбция кислорода прекрасно наблюдается при работе с запаянными сосудами, в условиях, исключающих возможность соприкосновения образца с ртутными парами. В опытах с запаянными сосудами использовался рабочий сосуд, аналогичный изображенному на рис. 2, с перетяжкой вместо ртутного затвора. После обычной высоковакуумной тренировки вся система наполнялась кислородом ($p \approx 0{,}01$ *тор*), который откачивался минут через 20, и затем сосуд отпаивался.

Тренировка образцов всегда была такова, что до впуска кислорода свет не оказывал на них никакого действия. Только после десорбции кислорода освещение вызывает характерное повышение давления. Отсюда можно заключить, что при облучении десорбируется именно кислород. Это заключение подтверждается также и тем, что газ, десорбируемый светом с окиси цинка, дает специфическую фотосорбцию [4] на толченом

кристаллическом кварце и на силикагеле при облучении их светом железной искры (рис. 4). Такой, не совсем доказательный метод анализа газа был выбран потому, что он не требует никакого изменения методики, достаточно иметь рабочий сосуд с двумя кюветами. Поскольку при облучении образцов далеким ультрафиолетом вероятность возбуждения ртутных паров возрастает, эти опыты были проведены в запаянных сосудах.

Опыт показывает, что откачкой образца при освещении можно полностью уничтожить явление фотодесорбции кислорода, т. е. свет может удалить с освещенной поверхности весь адсорбированный кислород.

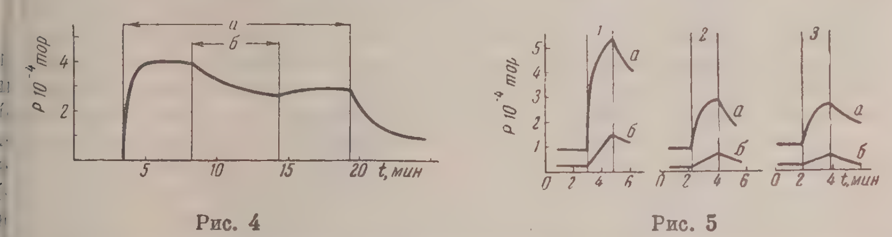


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Анализ выделившегося при фотодесорбции газа на кислород (фотосорбция на толченом кристаллическом кварце): *а* — освещение кюветы с окисью цинка светом лампы СВДШ-250 сквозь черный светофильтр УФС-3; *б* — освещение кюветы с толченым кварцем светом железной искры

Рис. 5. Десорбция кислорода с окиси цинка при облучении; *а* — ультрафиолетовым и *б* — инфракрасным светом; *1* — непосредственно после адсорбции кислорода; *2* — после двухчасовой откачки при комнатной температуре; *3* — после двух суток стояния без какой-либо обработки. (Для удобства кривые *а* смещены вверх)

Новый впуск кислорода возрождает явление. Такую операцию можно повторить несколько раз подряд. Хотя раз от раза явление становится все слабее, оно, в отличие от фотодесорбции с металлического цинка, на окиси более устойчиво и в запаянных сосудах может наблюдаться в течение нескольких недель. Со временем явление уменьшается по величине и несколько изменяется: становится значительно более медленным спад давления после прекращения освещения, т. е. затрудняется обратная сорбция газа. Откачка такого постаревшего образца при нагревании (2 часа при 400° С) с последующей адсорбцией кислорода до некоторой степени возрождает явление в первоначальном виде.

Световое воздействие на образец, по-видимому, не является вполне обратимым. Освещение образца даже короткими импульсами света (10—20 сек.) приводит к изменению явления: от импульса к импульсу уменьшается начальная скорость нарастания давления. Это обстоятельство весьма затрудняет определение области действующих длин волн, которое (грубо, при помощи светофильтров) делалось неоднократно и давало различные результаты для различных образцов. Однако почти на всех образцах явления фотодесорбции кислорода может быть вызвано освещением не только в собственной полосе поглощения ZnO ($\lambda < 400$ mμ), но также видимой и даже близкой инфракрасной радиацией.

Характер барограмм для инфракрасного и ультрафиолетового света несколько различен, и можно было бы думать, что инфракрасный и ультрафиолетовый свет действуют на разный кислород (физически и хемосорбированный, например), однако опыт (рис. 5) показывает, что это не так. Действительно, двухчасовая откачка в одинаковой степени уменьшила действие инфракрасного и ультрафиолетового света. Поскольку в течение последующих двух суток явление существенным образом не изменилось, можно думать, что за время откачки с образцом не произошло никаких изменений, не связанных с откачкой. Этот опыт позволяет сделать заклю-

чение, что под действием света с окиси цинка десорбируется кислоро слабо связанный с адсорбентом, по-видимому, молекулярный.

Хайланд [3] указывает, что фотодесорбция кислорода с монокриста лических образцов окиси цинка не может быть обусловлена общим нагр ванием образца поглощаемой им радиацией, так как по расчету изменени температуры образца за время экспозиции не превосходит 10^{-2}°С. В р боте [1] вывод о нетермическом характере действия света при фотодесор ции кислорода с вырожденных* спеченных образцов сделан на том осн вании, что освещение и нагревание образца приводят к противоположны явлениям: нагревание вызывает сорбцию кислорода, освещение — д сорбцию. Попытки повторить этот опыт в наших условиях на невырожде ной порошкообразной окиси цинка не дали положительного результат как освещение, так и нагревание образца (погружение кюветы в подогр тую воду) приводит к десорбции кислорода. Освещение образца инфр красным светом, которое в первую очередь следует расценивать ка нагревание, также вызывает десорбцию кислорода. Эти факты потребов ли постановки специальных опытов для доказательства нетеплового де ствия света.

Во всех случаях начальная скорость десорбции и общее количеств десорбированного кислорода при облучении инфракрасным светом мен ше, чем при ультрафиолетовом облучении, хотя интенсивность применя шегося ультрафиолетового света в большинстве случаев составляла вс го около 4% от интенсивности инфракрасного света. Отсюда следует, чт для доказательства нетеплового действия ультрафиолетового света доста точно показать, что нагревание инфракрасным светом существенно пр восходит нагревание ультрафиолетовым.

Действительно, опыт, в котором свет лампы через соответствующи светофильтры фокусировался на спай термопары, покрытый слоем окис цинка толщиной 0,5—1 *мм*, показал, что нагревание инфракрасным све том более чем на порядок превосходит нагревание ультрафиолетовы светом. К такому же выводу приводят результаты опытов весьма термочув ствительной системой CO/ZnO, на которую освещение ультрафиолетовы светом либо вовсе не оказывает действия, либо приводит к падению дав ления, в то время как освещение инфракрасным светом всегда вызывае резкое возрастание давления. Эти опыты, по-видимому, доказывают нетер мический характер действия ультрафиолетового света. Вопрос о характе ре действия инфракрасного света остается открытым.

Можно думать, что десорбция кислорода при облучении инфракрас ным светом также имеет нетермическое происхождение. Некоторое раз личие в форме барограмм при действии инфракрасного и ультрафиолето вого света может быть объяснено большей глубиной проникновения и меньшей эффективностью инфракрасного света.

Во всех опытах в той или иной степени одновременно с фотодесорбцией кислорода наблюдается также и падение давления выделенного светом га за (рис. 3). Можно было бы думать, что здесь мы имеем дело с сорбцией десорбированного светом газа на неосвещенных местах. Для выяснения этого вопроса несколько опытов было проведено при давлении кислорода в рабочем сосуде во время освещения $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ *тор*, т. е. в условиях, существенно уменьшающих возможность сорбции фотодесорбированного газа на неосвещенных местах. Падение давления при освещении при этом не только не исчезало, но, как правило, становилось значительно отчет ливее, т. е. явно, одновременно с фотодесорбцией кислорода, происходит и фотосорбция его. Эффективными для фотосорбции оказываются только длины волн короче 400 mμ. По-видимому, здесь мы имеем дело с фото каталитическим образованием перекиси водорода [2], поскольку явление

* Избыток цинка в образцах настолько велик, что они имеют металлическую про водимость.

эзко возрастает после обработки образца парами воды. Хотя по данным аботы [2] можно было бы ожидать, что после обработки окиси цинка арами воды возрастает также и фотодесорбция кислорода, однако наших опытах такого явления наблюдать не удалось.

Известно, что кислород при адсорбции захватывает свободные элек- роны адсорбента. Действие света при фотодесорбции, очевидно, в конеч- ом счете, сводится к разрядке адсорбированных ионов, сопровождаю- цейся выделением кислорода в объем. При облучении близкой ультра- иолетовой радиацией десорбируется, по-видимому, только молекуляр- ый кислород [10].

Изменение и уменьшение фотодесорбции со временем, вплоть до пол- ого исчезновения (протекающее особенно быстро на металлическом цин- е), может быть объяснено диссоциацией молекулярных ионов на ато- арные, которые ввиду их прочной связи с поверхностью не десорбиру- отся под действием света.

Об элементарном механизме фотодесорбции кислорода пока трудно казать что-либо определенное. В рамках теории адсорбции на олупроводниковых адсорбентах [11] явление фотодесорбции вообще не олжно иметь места, поскольку свет увеличивает число свободных электронов или дырок) адсорбента, т. е. увеличивает число центров адсорбции. Мож- о предположить, что фотодесорбция кислорода с ZnO происходит либо ри дезактивации экситонов вблизи поверхности, либо за счет ухода с по- ерхности фотоэлектронов (обусловленного простой диффузией или от- алкиванием от адсорбированных ионов кислорода), в результате которого величивается вероятность отрыва электронов от адсорбированных моле- кулярных ионов оставшимися на поверхности дырками. Возможно так- же, что свет действует непосредственно на адсорбированные молекуляр- ные ионы кислорода.

Работа выполнена под руководством акад. А. Н. Теренина.

Выводы

1. При фотодесорбции кислорода с окиси цинка область действующих длин волн выходит за пределы полосы поглощения окиси цинка в длинно- волновую сторону.

2. Действие света не может быть полностью сведено к простому нагре- ванию всего образца или локальному разогреву отдельных микрокристал- лов.

3. При облучении десорбируется молекулярный кислород. Атомар- ный кислород, постепенно образующийся на поверхности, при облучении видимым и близким ультрафиолетовым светом не десорбируется.

4. Устойчивое явление фотодесорбции наблюдается лишь на образ- цах окиси цинка, имеющей незначительный избыток цинка.

5. Адсорбция паров воды на фотодесорбцию кислорода заметного влия- ния не оказывает.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила
15.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Мясников и С. Я. Пшежецкий, Докл. АН СССР, **99**, 125, 1954; Сборник «Проблемы кинетики и катализа», 8, 34, 1955.
2. Е. К. Пуцейко и А. Н. Теренин, Докл. АН СССР, **101**, 645, 1955. Проблемы кинетики и катализа, 8, 40, 1955; J. Phys. et radium, 17, 650, 1956.
3. G. Heiland, Z. Phys., **142**, 415, 1955.
4. Ю. П. Солоницын, Ж. физ. химии, **32**, 1241, 1958.
5. А. Н. Теренин, Проблемы кинетики и катализа, 8, **23**, 1955 (см. рисунок в обзоре).
6. П. Е. Вальнев, Научн. бюл. Ленингр. ун-та, **23**, 10, 1949.
7. П. Е. Вальнев, Ж. физ. химии, **30**, 1308, 1956.

8. C. Fritzsche, K. Wicht, Halbleiter, Verlag Wilhelm Knapp Halle, 195 стр. 50.
9. П. Прингсхейм и М. Фогель, Люминесценция жидких и твердых те ИИЛ, Москва, 1948, стр. 67.
10. И. А Мясников, Доклад на 8-й конференции по полупроводникам, Лени град, 1955. Докл. АН СССР, 109, 1163, 1956
11. Ф. Ф. Волькенштейн. Ж. физ. химии, 27, 159, 1953.

THE PHOTODESOPTION OF OXYGEN FROM ZINC OXIDE

Yu. P. Solonitsyn (Leningrad)

Summary

Direct manometric measurements show that oxygen adsorbed on ZnO is reversib desorbed when the oxide is irradiated with ultraviolet light, the range of effective wav lengths lying beyond the limits of the ZnO absorption band. The same effect is observ with freshly sputtered metallic zinc. The action of the radiation can not be explained due to simple heating of the specimen by the absorbed radtiaion.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

ДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ АЗОТНОКИСЛОГО КАЛИЯ

А. М. Кабакчи, В. А. Грамолин и В. М. Ерохин

На основе представлений о возникновении свободных радикалов при радиолизе воды в последние годы были достигнуты несомненные успехи в объяснении механизмов радиационно-химических реакций, протекающих в водных растворах различных веществ. Согласно этим представлениям, молекулы воды под действием ионизирующих излучений распадаются на атомы H и радикалы OH. Наблюдаемые химические изменения в облученных растворах обусловлены взаимодействием продуктов радиолиза воды друг с другом и с растворенным веществом. Эти представления базируются на допущении, что непосредственное действие излучения на растворенное вещество пренебрежимо мало; оно справедливо только в отношении весьма разбавленных растворов.

Следует полагать, что эти представления не могут быть применены без существенных поправок и дополнений к концентрированным растворам, в которых электронная доля растворенного вещества достаточно велика, и, следовательно, велика вероятность непосредственного взаимодействия излучения с растворенным веществом. Действительно, результаты ряда работ, опубликованных в последнее время [1—4], свидетельствуют о том, что в концентрированных растворах выходы радиационно-химических реакций значительно выше, чем в разбавленных; в некоторых случаях существенно изменяется и состав продуктов реакций [5, 6].

Некоторые сведения о процессах, происходящих в таких системах, по-видимому, могут быть получены при изучении действия различных видов излучения на растворы, в которых концентрация растворенного вещества меняется в достаточно широких пределах. С целью получения этих сведений и была поставлена настоящая работа.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны водные растворы азотнокислого калия, которые подвергались воздействию γ-излучения Co^{60}, β-излучения P^{32} и α-излучения Pu^{239}. Концентрация соли в растворе менялась в пределах от 0,01 *M* до близкой к насыщению (2 *M*).

Действие излучений на водные растворы нитратов изучалось Кларком и Пикеттом [7], Хайссинским и Лефором [8] и более подробно советскими авторами [1, 2]. Было показано, что как в разбавленных, так и в концентрированных растворах нитрат-ионы восстанавливаются до нитрит-ионов.

В настоящей работе исследовалась зависимость величины выхода нитрит-иона от концентрации азотнокислого калия в растворах, насыщенных воздухом или азотом. К растворам до облучения был добавлен реактив на нитрит-ион (реактив Грисса). Предварительно было установлено, что этот реактив, а также продукт его взаимодействия с нитрит-ионом, устойчивы к действию излучений при дозах до $2 \cdot 10^{17}$ eV/*мл*. Необлученные растворы не изменялись в течение времени, намного превышавшего наибольшую продолжительность облучения. Опыты с растворами азотнокислого калия, содержащими отдельные компоненты реактива Грисса, а

также сам реактив, в который взамен уксусной была введена азотная кис лота, показали, что примененный реактив на нитрит-ион в исследованно интервале доз практически не влияет на процесс радиационно-химическо го превращения нитрата в нитрит. Роль этого реактива сводится к связыва нию нитрит-иона в момент образования и защите его от действия продукто радиолиза воды. Поэтому данные, полученные при облучении растворо содержащих реактив Грисса, в первом приближении являются характе ристикой истинных выходов нитрит-иона.

Химически чистый азотнокислый калий дважды перекристаллизовывался и рас творялся в дистиллированной воде, которая перед началом каждого опыта дополни тельно перегонялась в присутствии небольших количеств серной кислоты и перманга ната калия. К 45 *мл* раствора азотнокислого калия соответствующей концентрации до бавлялось 5 *мл* реактива Грисса, приготовленного обычным образом [9]. Растворы имел pH=2,3±0,1. pH растворов определялось при помощи лампового потенциометра ЛП-со стеклянным электродом. Содержание нитрит-иона определялось по величине опти ческой плотности растворов, содержащих реактив Грисса, при помощи фотоэлектро колориметра ФЭК-М. Нитрат-ион при концентрациях до 2 *M* и перекись водорода пр концентрациях, соизмеримых с концентрациями нитрит-иона, не мешают анализу.

При использовании P^{32} в качестве источника излучения величина радиационного выхода нитрит-иона определялась по методике, примененной Дональдсоном и Милле ром [10] для калибровки ферросульфатной дозиметрической системы. По этой методике радиоактивный препарат фосфора известной активности вводится в исследуемый рас твор. Для учета стеночного эффекта раствор помещается в несколько шарообразных сосудов с различным радиусом. Путем экстраполяции находят величину радиационно го выхода в сосуде бесконечно большого размера. Радиоактивный препарат фосфора получался в настоящей работе путем облучения медленными нейтронами химически чистой фосфорной кислоты. Облучение производилось в атомном реакторе с тяжелой водой [11]. Удельная активность препарата определялась на установке *Б* с торцевым счетчиком, прокалиброванным по счетчику 4π. Степень разбавления при измере ниях активности контролировалась путем колориметрического определения содержа ния фосфора в исходном и разбавленном растворах. Погрешность измерения величины удельной активности не превышала ±5%. Скорость радиоактивного распада в пределах ошибки измерения активности совпадала с теоретической для P^{32}. Средняя энергия β-частиц P^{32} принималась равной 0,69 MeV (12). Падение активности во время облучения учитывалось коэффициентом

$$k = \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda t}.$$

В опытах с применением Co^{60}, в качестве источника излучения было установлено, что добавление необлученной фосфорной кислоты в количествах, соответствующих принятой методике, не оказывает влияния на величину радиационного выхода нитрит-иона.

Аналогично описанному выше производилось определение величины радиационного выхода нитрит-иона при использовании в качестве источника излучения Pu^{239}. Но при этом не было необходимости в учете стеночного эффекта. Не нужно было также учитывать падение активности во время облучения. В круглодонные колбы наливалось 50 *мл* раствора соответствующей концентрации. К раствору добавлялось 0,2 *мл* раствора соли Pu^{239}. Удельная активность определялась по обычной методике [13] при помощи установки *ДА*. Погрешность измерения составляла ±10%. Через определенные промежутки времени из растворов отбирались пробы, в которых производилось определение концентрации нитрит-иона, как указывалось выше. Энергия α-частиц, излучаемых Pu^{239}, принималась равной 5,15 MeV [14].

Растворы, подвергавшиеся воздействию γ-излучения Co^{60}, наливались в стеклянные пробирки с притертой пробкой емкостью 7 *мл*. Пробирки устанавливались на таком расстоянии от источника, где пучок лучей можно считать параллельным. Мощность дозы в месте установки образцов измерялась при помощи ионизационной камеры, прокалиброванной по государственному стандарту. Погрешность измерения была не выше ±5%. Влияние стеклянных стенок учитывалось по таблицам, приведенным в работе Витчера [15]. Расход энергии на образование одной пары ионов в воздухе принимался равным 34 eV [16].

П о л у ч е н н ы е р е з у л ь т а т ы. Проведенные опыты показали, что в растворах, подвергавшихся действию различных видов излучения, количество выделившегося нитрит-иона находилось в линейной зависимости от величины дозы при ее изменениях в пределах от 10^{16} до $2 \cdot 10^{17}$ eV/*мл*. При больших дозах становились заметными побочные реакции и определение концентрации нитрит-иона делалось затруднительным. На величину радиационного выхода не оказывало влияния изменение

ощности дозы в пределах от $5 \cdot 10^{13}$ до 10^{16} $eV/мл \cdot час$. Поэтому сопоставление величин радиационных выходов в растворах азотнокислого калия при действии указанных выше видов излучения следует считать допустимым.

На рис. 1 приведены результаты опытов по определению величины радиационного выхода нитрит-иона в 0,01; 0,1 и 1 *M* растворах азотнокислого калия, подвергавшихся воздействию β-излучения P^{32}. Экстрапо-

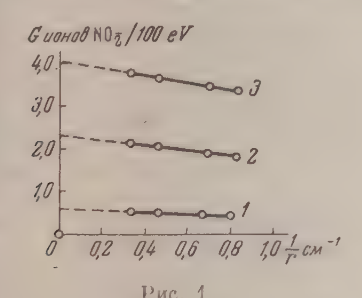


Рис. 1

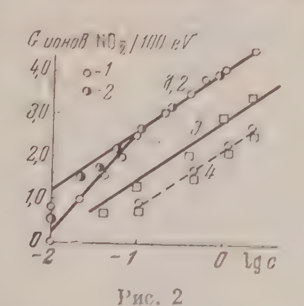


Рис. 2

Рис. 1. Радиационные выходы нитрит-иона в растворах азотнокислого калия при действии β-излучения P^{32}. *1* — 0,01; *2* — 0,1; *3* — 1,0 *моль/л*

Рис. 2. Радиационные выходы нитрит-иона в растворах азотнокислого калия: *1*, *2* — при действии γ-излучения Co^{60} (*1*—растворы насыщены воздухом, *2* — насыщены азотом), *3* — при действии α-излучения Pu^{239}, *4* — расчетные данные

лированные значения для сосудов бесконечно большого размера, а также данные о величинах выходов в таких же растворах при действии γ-излучения Co^{60} приведены в таблице. Число ионов NO_2 определялось по одной и той же методике [10]. Различались методики определения количества поглощенной энергии излучения.

Учитывая хорошо известный факт о равноценности химического действия γ- и β-излучений с близкими энергиями, можно видеть (см. таблицу), что в применении к растворам азотнокислого калия методика непосредственного определения количества поглощенной энергии дает примерно такие же результаты, как и методика, основанная на косвенном ее определении по величине ионизационного тока в воздухе. Вместе с тем из данных, приведенных в таблице, следует, что с повышением концентрации азотнокислого калия существенно увеличивается радиационный выход нитрит-иона. Более подробные данные о зависимости величины радиационного выхода нитрит-иона от концентрации азотнокислого калия в растворах, подвергавшихся воздействию γ-излучения Co^{60}; α-излучения Pu^{239} приведены на рис. 2. При действии γ-излучения исследовались растворы, насыщенные как воздухом, так и азотом.

Радиационные выходы нитрит-иона в растворах азотнокислого калия при действии излучений

Концентрация, моль/л	Радиационный выход ионов NO_2^- (100 eV)	
	Co^{60}	P^{32}
0,01	0,53	0,56
0,1	2,42	2,28
1,0	4,09	4,02

На рис. 2 видно, что при действии γ-излучения Co^{60} кривая зависимости *G* от *c* состоит из двух участков с различными углами наклона. Перелом происходит при концентрации азотнокислого калия, равной примерно 0,1 *M*. Природа газа, насыщающего раствор, оказывает влияние на величину радиационного выхода нитрит-иона только в разбавленных растворах. При действии α-излучения выходы нитрит-иона заметно меньше, чем при действии γ-излучения.

Согласно современным представлениям [17], разложение воды под действием ионизирующих излучений описывается следующими тремя уравнениями:

$$2H_2O = H_2 + H_2O_2, \quad (1)$$

$$2H_2O = 2H + H_2O_2, \quad (2)$$

$$H_2O = H + OH. \quad (3)$$

При этом предполагается, что распаду подвергаются только ионизированные молекулы воды.

Выходы по указанным выше реакциям сильно зависят от вида излучения. Так, например, в разбавленных растворах при pH = 0,3—0,5 они равны: при действии γ-излучения Co^{60} [17]: 0,39; 0,39 и 2,92 соответственно для реакций (1), (2) и (3), а при действии α-излучения Po^{210} [18] соответственно 3,14; 0,34 и 0,43.

Кроме того, при действии данного вида излучения выход перекиси водорода уменьшается в растворах, содержащих восстановители, а выход молекулярного водорода — в растворах, содержащих окислители. Уменьшение выходов становится тем более заметным, чем выше концентрация растворенного вещества. Однако этот эффект невелик, поэтому выходы реакций (1), (2) и (3) в первом приближении могут быть приняты постоянными [17].

В настоящее время можно считать установленным, что нитрат-ион характеризуется преимущественным захватом атомов водорода [1—3].

Реакция между NO_3^- и H суммарно выражается следующим уравнением:

$$NO_3^- + 2H \longrightarrow NO_2^- + H_2O,$$

т. е. на восстановление одного нитрат-иона расходуется два атома водорода.

Таким образом в результате реакций нитрат-иона с продуктами радиолиза воды максимально может образоваться: при действии γ- и β-излучений (E = 0,1—3,0 MeV) 1,8—1,9, а при действии α-излучения ($E \approx 5$ MeV) примерно 0,6 иона NO_2^- на 100 eV.

На рис. 2 видно, что при действии γ-излучения уже в 0,1 M растворе выход нитрит-иона составляет 2,5, а в 2 M растворе — 4,5 ионов 100 eV. При действии α-излучения выходы соответственно равны 1,2 и 3,4. Только в растворах с концентрацией, меньшей 0,1 M, выходы нитрит-иона ниже или близки к теоретическим и только в этой области они зависят от природы газа, насыщающего раствор.

Некоторое занижение выходов в разбавленных растворах, насыщенных воздухом или кислородом, объясняют [1] конкуренцией между нитрат-ионом и молекулярным кислородом, присутствующим в растворе, по отношению к атомам H.

На основании данных, приведенных на рис. 2, можно полагать, что в концентрированных растворах азотнокислого калия нитрит-ион образуется как в результате действия продуктов радиолиза воды, в частности атомов H, так и в результате других процессов. Выход нитрит-иона в этих процессах не зависит от вида излучения и зависит, главным образом, от концентрации растворенного вещества. Как видно на рис. 2 (пунктир), выход нитрит-иона, рассчитанный по формуле

$$G' = G_{NO_2^-} - G_H/2,$$

практически одинаков при действии как γ-, так и α-излучений. При этом предполагается, что выходы реакций (1), (2) и (3) существенно не меняются при изменении концентрации растворенного вещества.

По мнению ряда авторов [1, 2], значительное повышение выходов нитрит-иона в концентрированных растворах нитратов по сравнению с раз-

[...]денными обусловлено участием в радиационно-химических реакциях [во]збужденных молекул воды. Часть этих молекул получает энергию, дос[тат]очную для диссоциации, но, находясь в одной ячейке, продукты радио[ли]за (атомы H и радикалы OH) рекомбинируют, не успев продиффундиро[ва]ть в толщу раствора и вступить в реакцию с растворенным веществом. [На]личие в растворе двух акцепторов радикалов, связывающих обе части [дис]социирующей молекулы воды, дает возможность путем проведения [дв]ух сопряженных окислительно-восстановительных реакций повысить [пол]ное использование поглощенной энергии за счет привлечения энергии [во]збуждения воды. Это особенно вероятно, по мнению упомянутых авто[ро]в, в концентрированных растворах.

Другое объяснение дает Сворский [3]. Он обнаружил увеличение вы[хо]да нитрит-иона с ростом концентрации азотнокислого натрия при об[лу]чении растворов, содержащих, кроме NO_3^- также ионы четырехвалент[но]го церия и одновалентного таллия. Ce^{4+} и Tl^{1+}, как известно, являются [вес]ьма энергичными акцепторами атомов H и радикалов OH. Таким об[ра]зом в этих опытах были созданы условия, при которых связывались [об]е части диссоциирующей молекулы воды. По мнению Сворского, повы[ше]ние выхода нитрит-иона с ростом концентрации обусловлено прямым [де]йствием излучения на растворенное вещество, которое рассматривается [Св]орским как результат возбуждения ионов NO_3 при столкновениях этих [ио]нов с быстрыми электронами и возбужденными молекулами воды.

Имеющиеся экспериментальные данные, в том числе и полученные [в н]астоящей работе, еще недостаточны для объяснения механизмов радиа[ци]онно-химических процессов, происходящих в концентрированных вод[ны]х растворах. Однако они свидетельствуют о том, что в таких растворах [су]щественную роль играют процессы, при которых выходы радиационно-[хи]мических реакций сильно зависят от концентрации растворенного ве[щ]ества и мало зависят от плотности ионизации.

Авторы считают своим долгом выразить искреннюю признательность [пр]оф. Н. А. Бах и коллективу сотрудников руководимой ею лаборатории [за] ценные замечания при обсуждении результатов настоящей работы. [А]вторы весьма благодарны С. В. Белову и В. С. Шевыреву, под руковод[ст]вом которых производились измерения активности препаратов фосфора [и] мощности дозы от кобальтового источника.

Выводы

1. Исследовано действие γ-излучения Co^{60}, β-излучения P^{32} и α-излу[че]ния Pu^{239} на водные растворы азотнокислого калия, в которых концен[тр]ация растворенного вещества менялась в пределах от 0,01 до 2 *M*.

2. Установлено, что с повышением концентрации азотнокислого ка[ли]я существенно увеличивается выход основного продукта радиационно-[хи]мической реакции — нитрит-иона. Увеличение выхода мало зависит [от] изменения плотности ионизации.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
18.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Н. А. Бах, Действие излучений на водные растворы неорганических солей. Сборник докладов на сессии АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Изд-во АН СССР, Москва, 1955.
[2]. В. Д. Орехов, А. И. Чернова, М. А. Проскурнин, О действии гамма-излучения на водные растворы нитрата и нитрита калия, Сборник работ по радиационной химии. Изд-во АН СССР, Москва, 1955.
[3]. T. J. Sworski, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4689, 1955.
[4]. М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов, А. И. Чернова, О реакции окисления ионов двухвалентного железа, Сборник работ по радиационной химии. Изд-во АН СССР, 1955.

5. M. Hayssinsky, M. Lefort, J. Chim. phys., 48, 429, 1951.
6. L. J. Hochanddel, G. A. Ghormley, T. J. Sworski, J. Amer. Che[m.] Soc., 77, 3215, 1955.
7. G. Clark, L. Pickett, J. Amer. Chem. Soc., 52, 465, 1930.
8. M. Hayssinsky, M. Lefort, C. R., 228, 314, 1949.
9. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхими[з]дат, М.—Л., 1951.
10. D. M. Donaldson, N. Miller, J. chim. phys., 52, 578, 1955.
11. А. И. Алиханов и др., Сборник «Реакторы и теория реакторов», Изд-[в]о АН СССР, Москва, 1955.
12. L. Marinelli, Rev. Mod. Phys., 19, 25, 1947.
13. В. И. Баранов. Радиометрия, Изд-во АН СССР, Москва, 1955.
14. Анд. Н. Несмеянов, А. В. Лапицкий, Н. Н. Руденко, Получени[е] радиоактивных радиоизотопов, Госхимиздат, Москва, 1954.
15. S. L. Whitcher, Nucleonics, 10, № 4, 54, 1952.
16. Gray, J. chim. phys., 52, 534, 1955.
17. А. О. Аллен, Сборник докладов иностранных ученых на Женевской конфере[н]ции, Госиздат по черной и цветной металлургии, Москва, 1955.
18. W. R. Mc Donnel, E. J. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2121, 1954.

THE ACTION OF IONIZING RADIATION ON AQUEOUS POTASSIUM NITRATE SOLUTIONS

A. M. Kabakchi, V. A. Gramolin* and *V. M. Erokhin (Moscow)

Summary

The effect of the gamma radiation of cobalt-60, the beta radiation of phosphorus-3[2] and the alpha radiation of plutonium - 239 on aqueous pota sium nitrate solutio[n] has been investigated. The salt concentration in the solution varied within the limi[ts] of 0.01 to 2 M. It has been found that the radiation yield of nitrite ion significantly i[n]creases with the concentration of the salt. Thus for the gamma radiation the nitrite io[n] yield in 0.01 M solution was found to be equal to 0.53, whereas in 2 M it was 4.5 io[ns] per 100 eV. For the alpha radiation it was respectively 0.2 and 3.4 ions per 100 eV. On t[he] basis of the results obtained it may be suggested that the increase in nitrate ion yield i[n] concentrated solutions as compared with dilute greatly depends upon the solute concentr[a]tion and little upon the change in ionization density.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 9

ІССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ ИЗМЕРЕНИЕМ АДСОРБЦИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

А. Д. Обручева

Методом кривых заряжения было показано, что в интервале потенциа-
эв от 0,3 до 0,9 V против обратимого водородного электрода в том же рас-
зоре концентрация адсорбированных газов — водорода и кислорода —
а поверхности платинированной платины мала и в первом приближении
о можно пренебречь [1]. Это позволяет сопоставить адсорбцию ионов
а платине в этой области потенциалов с адсорбцией на ртутном электро-
е. В настоящей работе адсорбция поверхностно-активных анионов и ка-
ионов на платиновом электроде была исследована как в указанной об-
асти, так и при более катодных потенциалах. В работе был использован
писанный ранее метод [2], позволяющий найти зависимость между по-
енциалом и составом раствора при постоянном заряде. Условия полу-
ения платинированного электрода и устройство ячейки были описаны
анее [1]. Видимая поверхность платинированного электрода равнялась
4 *см*², количество высаженной при платинировке платины составляло
,2—0,3 *г*. В настоящей работе ячейка была видоизменена для того, что-
ы иметь возможность сменять раствор в атмосфере азота без приведения
лектрода в соприкосновение с воздухом. Чтобы создать устойчивое во
ремени исходное значение потенциала, электрод подвергался анодной
оляризации до достижения определенного значения потенциала, а затем
лительное время анодно поляризовался током убывающей силы, чтобы
омпенсировать наблюдающийся медленный сдвиг потенциала в катодную
торону, связанный с выходом на поверхность растворенного в металле
ли адсорбированного на мало доступных участках поверхности водорода.
Іосле подобной обработки электрода в течение нескольких часов можно
остигнуть такого его состояния, при котором его потенциал покоя сохра-
яется 2—3 часа постоянным с точностью до 0,005 V. Такое постоянство
отенциала могло быть реализовано в атмосфере азота в интервале потен-
иалов от 0,1 до 0,75 V; существенное значение имеет тщательная очистка
зота от кислорода, которая проводилась пропусканием над медным ката-
изатором, нанесенным на силикагель, при 180° С. Критерием очистки
лужило отсутствие смещения потенциала платинового электрода в анод-
ую сторону при длительном пропускании азота. Соли, адсорбция кото-
ых изучалась, растворялись в 1 N H_2SO_4 (в случае KJ раствор насыщался
редварительно азотом), раствор освобождался от кислорода пропуска-
ием азота в отделенной от электрода части ячейки, после чего переводился
ячейку под давлением азота. При двухчасовом пропускании азота мед-
енной струей через ячейку смещение потенциала не превышало 0,01 V.
Кроме сдвига потенциала в результате адсорбции исследовалось вызван-
ое адсорбцией изменение формы кривых заряжения, которые снимались
етодом, неоднократно описанным ранее [1, 2]. Растворы H_2SO_4 готовились
з дважды перегнанной серной кислоты, применявшиеся соли подвер-
ались двукратной кристаллизации.

А д с о р б ц и я а н и о н о в. В качестве активных анионов были
спользованы ионы Cl^-, Br^- и J^-. Наблюдаемые эффекты весьма значи-
ельны. Так, при значении исходного потенциала 0,6 V в растворе 10^{-1} N

галоидных солей калия сдвиг потенциала в случае Cl^- составлял —0,16 V, Br^- — 0,35 V и J^- — 0,46 V. На рис. 1 нанесены кривые зависимости сдвига потенциала от исходной концентрации адсорбируемых ионов галоидов c в интервале от 10^{-1} до 10^{-4} N. Как видно, сдвиг потенциала в исследуемом интервале концентраций приближенно линейно изменяется с логарифмом концентрации адсорбируемых ионов при потенциалах, лежащих в двойнослойной области, т. е. положительнее 0,3 V. Угол наклона прямой, выражающей эту зависимость, составляет от 0,09 до 0,14 V.

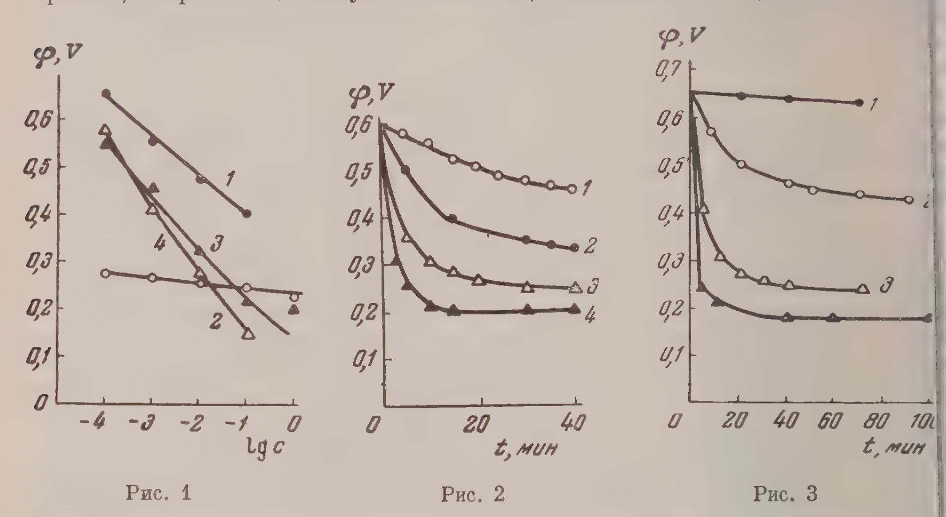


Рис. 1 Рис. 2 Рис. 3

Рис. 1. Зависимость сдвига потенциала Δφ от логарифма исходной концентрации адсорбированного иона *c*. *1* — KCl, исходный потенциал 0,7 V; *2*— KBl, исходный потенциал 0,3 V; 3— KBr, исходный потенциал 0,7V; *4*— KJ, исходный потенциал 0,7 V

Рис. 2. Смещение потенциала во времени при адсорбции KBr; исходный потенциал 0,6 V: *1* — $10^{-3}N$; *2* — 10^{-2} N; *3* — 10^{-1} N; *4* — 1 N

Рис. 3. Смещение потенциала во времени при адсорбции KJ: исходный потенциал 0,65V: *1* — 10^{-5} N; *2* — 10^{-3} N; *3* — 10^{-2} N; *4* — 10^{-1} N

На рис. 2 представлена зависимость потенциала от времени соприкосновения электрода с раствором KBr в интервале концентраций от 10^{-3} до 1 N при значении исходного потенциала 0,6 V. Во время опыта через раствор пропускалась слабая струя азота. На рис. 3 дана зависимость потенциала от времени в случае адсорбции KJ из растворов различной концентрации при исходном потенциале 0,65 V. Скорость установления окончательного значения потенциала зависит от концентрации; в растворах 0,1 и 1 N концентраций окончательное значение потенциала устанавливается через 20—30 мин. В растворах йодидов установление потенциала происходит быстрее, чем в растворах бромидов. Особенно быстрое установление окончательного значения потенциала наблюдается в тех случаях, когда исходные потенциалы лежат в водородной области. На рис. 4 дана зависимость сдвига потенциала от исходного значения потенциала для случая адсорбции Br^- из 10^{-1} N KBr. Как видно, сдвиг потенциала тем больше, чем ближе к анодному исходное значение потенциала. В случае адсорбции йода можно было наблюдать адсорбционный сдвиг потенциала и при исходном потенциале 0,1 V он составлял 0,017 V.

Адсорбция анионов вызывает изменение формы кривых заряжения, как это было показано ранее. В настоящей работе кривые заряжения снимались всегда в H_2SO_4 в отсутствие или присутствии адсорбированных на поверхности электрода ионов. В последнем случае кривые заряжения снимались после адсорбции аниона и промывания электрода в 1N H_2SO_4

атмосфере азота до тех пор, пока промывные воды не переставали давать омутнение с раствором $AgNO_3$. Наблюдаемое в этих условиях искажение ривой заряжения по сравнению со стандартными кривыми, полученными 1 N H_2SO_4 в отсутствие адсорбированных галоидов, указывает на наичие прочно адсорбированных анионов, е удаляющихся при описанной операции ромывания, и, таким образом, служит ерой практически необратимой адсорбии. Опыты эти показали, что наиболее егко десорбируется хлор. После замены лористой соли раствором серной кислоы получается анодная кривая заряжения, практически совпадающая со станартной в своей водородной части. Если роводить отмывку электрода непосредственно после сдвига потенциала под влиянием адсорбции Cl^-, то потенциал электрода возвращается к исходному значению.

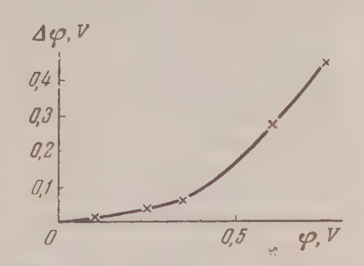


Рис. 4. Зависимость сдвига потенциала от значения исходного потенциала для $10^{-1}N$ раствора KBr

Труднее достигается десорбция иона брома. При смывании раствора KBr бром десорбируется только частично, однако десорбция брома может быть осуществлена при помощи многократной катодной поляризации при одновременной смене раствора. На рис. 5 даны кривые заряжения, ил-

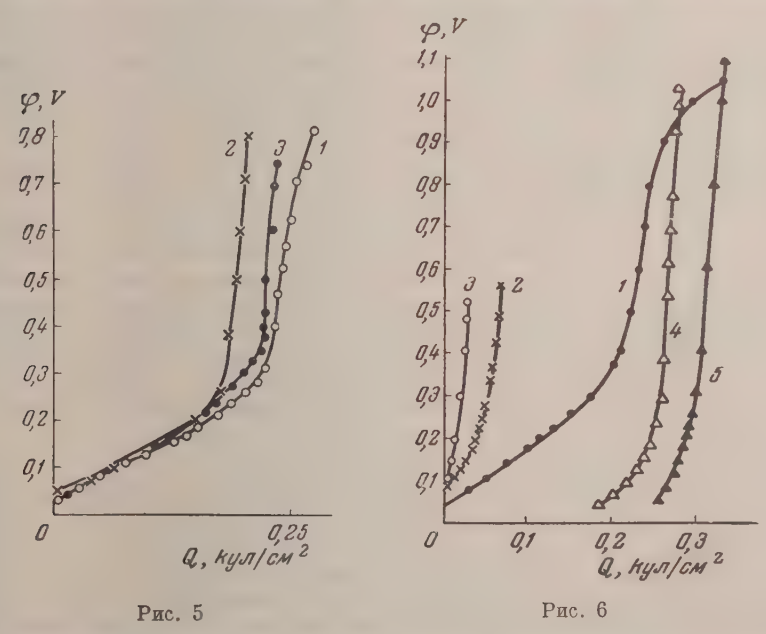


Рис. 5. Влияние адсорбции KBr на форму анодной кривой заряжения (количество электричества в кулонах на 1 $см^2$ видимой поверхности электрода): *1*—кривая заряжения в 1 N H_2SO_4; *2* — после пребывания в течение 3 час. в 10^{-1} N KBr; *3* — после десорбции KBr

Рис. 6. Влияние адсорбции KJ на форму анодных кривых заряжения: *1* — исходная кривая заряжения в 1 N H_2SO_4; *2* —после пребывания в 10^{-1} N KJ в течение 3 час.; *3* — после пребывания в 10^{-1} N KJ в течение 40 час.; *4* — после десорбции йода при помощи катодной поляризации; *5*—после пребывания в течение 14 час. в 1 N H_2SO_4 после десорбции йода. Кривые *4* и *5* для облегчения сравнения сдвинуты по оси абсцисс

люстрирующие влияние адсорбции и десорбции брома. Как видно из рис. 5, адсорбция брома деформирует кривую заряжения, сокращая протяженность водородной части (кривая *2*). «Двоеслойная» часть начинается на

такой кривой примерно при значении потенциала 0,2 V. Отмывка пр катодной поляризации в значительной мере возвращает кривую заряж ния к исходной форме и длине. Наибольшее влияние на кривые заряж ния оказывает адсорбция йода. На кривых заряжения, полученных пос сорбции йода (рис. 6), водородная часть почти отсутствует, область двой ного слоя начинается при 0,1 V, кислородная задержка начинается выш 1 V; иначе говоря, окисление значительно замедленно. Тормозящее влия ние адсорбированного хлора на начало окисления платины было уже от мечено ранее [3]. Труднее всего происходит десорбция йода. Многократ ное промывание электрода H_2SO_4 после адсорбции йода не вызывает воз вращения потенциала к исходному значению; сдвиг потенциала в анод ную сторону при этом не превышает 0,05 V и, вероятно, в значительно мере вызывается следами кислорода в промывных водах. Если оставит в серной кислоте электрод, с поверхности которого по возможности пол но был удален йод после его адсорбции, то кривые заряжения, снятые по прошествии 10—20 час., вновь оказываются деформированными и имею укороченную водородную часть. По-видимому, после длительной адсорб ции йод, проникший во время адсорбционного процесса на внутренни трудно достигаемые участки поверхности, может вновь выступить нару жу. На это указывает также тот факт, что при промывке катодно-поляризованного электрода серной кислотой после такой выдержки серная кислота вновь начинает давать помутнение с нитратом серебра. Повторной катодной поляризацией форма кривой заряжения электрода может быть опять приближена к нормальной, а при последующем длительном пребывании в серной кислоте она вновь искажается. Наблюденное нами заметное проникновение йода внутрь платины подтверждает наблюдения сделанные ранее Н. А. Балашовой [4], впервые обнаружившей это явление, применявшей метод меченых атомов.

В растворах, собранных при десорбции с поверхности электрода катодной поляризацией, потенциометрическим титрованием 10^{-3} N $AgNO_3$ определялось количество йода. В этих опытах до начала десорбции при катодной поляризации проводилось возможно полное отмывание избытка активной соли, для чего электрод смывался последовательно 15—20 раз обескислороженной 1 N H_2SO_4 до прекращения появления следов мути при прибавлении азотнокислого серебра. Для того чтобы определить степень заполнения поверхности электрода йодом, помимо определения адсорбированного количества йода для оценки величины поверхности платины определялась также величина водородной области на кривой заряжения, начиная от обратимого водородного потенциала. Можно предположить с некоторым приближением, что при обратимом водородном потенциале поверхность платины близка к насыщению водородом, т. е. на каждый атом платины приходится один атом водорода [5]. Таким образом, если мы обозначим через Q_1 количество адсорбированного йода, выраженное в электрических единицах, через Q_2—выраженную таким же образом длину водородной области, то, согласно вышесказанному, величина Q_1/Q_2 приближенно выразит отношение числа атомов йода к числу атомов платины на поверхности электрода. Для этой величины были найдены значения, приведенные в таблице.

Опыт	Q_1	Q_2	Q_1/Q_2
	в кулонах		
1	0,40	4,3	0,09
2	0,55	2,7	0,2
3	0,65	2,6	0,25
4	0,95	2,15	0,44
5	0,3	3,0	0,10

Среднее значение Q_1/Q_2 равно 0,22. Эта величина, вероятно, занижена, так как часть йода, согласно вышесказанному, не удавалось десорбировать с поверхности электрода. Полученное значение указывает на значительное, но неполное заполнение поверхности йодом, что находится

согласии с результатами З. А. Иофа и Г. В. Рождественской [6], измерившими адсорбцию йода на железе, и с данными Л. А. Медведевой и Я. М. Колотыркина [7] по адсорбции йода на свинце.

Как известно из работ Грэма [8], ион F^- не проявляет специфической адсорбируемости на ртути. Однако Н. А. Балашовой методом меченых атомов была обнаружена сверхэквивалентная адсорбция иона F^- на платине. Нами был измерен адсорбционный сдвиг потенциала в присутствии NaF на фоне 1 N Na_2SO_4; при значении исходного потенциала 0,65 V он составлял — 0,17 V. В тех же условиях сдвиг потенциала для 0,1 N NaCl

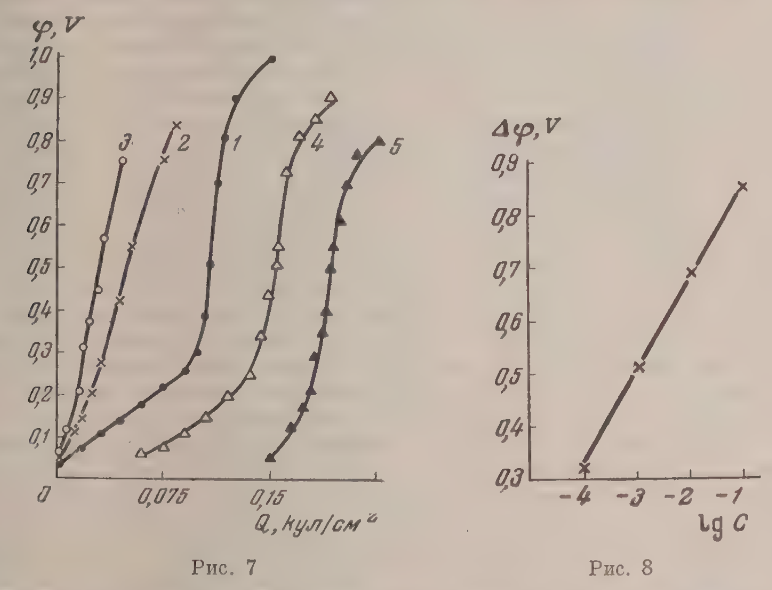


Рис. 7 Рис. 8

Рис. 7. Влияние адсорбции Tl_2SO_4 на форму анодных кривых заряжения: *1* — исходная кривая заряжения в 1 N H_2SO_4; *2* — после адсорбции из раствора Tl_2SO_4 в течение 22 час.; *3* — после отмывки в 1 N H_2SO_4; *4* — после десорбции при помощи анодной поляризации; *5* — через 22 часа после анодной поляризации. Кривые *4* и *5* сдвинуты по оси абсцисс для облегчения сравнения

Рис. 8. Зависимость сдвига потенциала Δφ от логарифма исходной концентрации сульфата таллия *c*

составлял — 0,23 V. В случае фона из Na_2SO_4, подкисленного серной кислотой до 10^{-3} N, сдвиг потенциала в присутствии 0,1 N NaF составлял — 0,09 V при исходном значении 0,60 V. При отмывании электрода после адсорбции F^- раствором Na_2SO_4 возвращение смещенного потенциала к исходному значению достигалось после меньшего числа отмываний, чем после адсорбции Cl^-. Из наших опытов вытекает, что адсорбируемость ионов галоидов на платине возрастает в последовательности: $F^- < Cl^- < Br^- < J^-$.

Адсорбция катионов. Адсорбция катионов исследовалась такими же методами, как адсорбция анионов. Оказалось, что сульфаты тория и лантана не вызывают сдвига потенциала. Нитраты лантана и тория на фоне 1 N H_2SO_4 давали сдвиг потенциала, который, однако, оказался связанным с окислением поверхности электрода нитрат-ионами. Адсорбционные сдвиги потенциала удалось наблюдать в случае солей таллия. Исходный потенциал в этих опытах был равен 0,3 V; концентрация по таллию составляла 10^{-1} N. Раствор сульфата таллия перед опытом подвергался действию водорода в присутствии платинированной платины для восстановления возможных следов трехвалентного таллия, который

мог бы окислить электрод. Сдвиг потенциала при адсорбции из раств 10^{-1} *N* таллия доходил до 0,6 V. Адсорбционное равновесие наступало рез 10—20 мин. Многократное отмывание электрода от солей таллия с ной кислотой в атмосфере азота до прекращения пожелтения промывн вод при прибавлении KJ сдвигало потенциал в катодную сторону вс на 0,02—0,05 V. Адсорбция таллия вызывает изменение формы кри заряжения, как это видно из рис. 7, передающем результаты опыта, в тором электрод оставался в растворе, содержащем сульфат таллия в т ние 22 час. На кривой *2*, снятой в растворе соли таллия, не обнаружива ся разделения на водородную, кислородную и двоеслойную облас наблюдается почти линейная зависимость потенциала от количества про щенного электричества. После отмывания на кривой *3* появляется сла выраженная водородная область. Влияние иона таллия на форму крив заряжения заключается в сокращении протяженности водородной задер ки, а также в смещении начала окисления в сторону более катодных п тенциалов. При промывке при анодной поляризации ($\varphi = 1,28$ V), к это видно на кривой *4*, форма кривой заряжения приближается к исхо ной форме. На кривой *5*, измеренной после *4*, после длительного пребыв ния в 1 *N* H_2SO_4 наблюдается, как и в случае аналогичного опыта с эле тродом, адсорбировавшим йод, возвращение к искаженной форме, в званное, по-видимому, действием таллия выходящего из глубины металл При новом отмывании и одновременной анодной поляризации кривая з ряжения восстанавливает свою нормальную форму, но после длительно пребывания электрода в серной кислоте искажения проявляются снов После опыта, в котором электрод находился в соприкосновении с раств ром иона таллия только 2 часа, после чего отмывался при одновременно анодной поляризации, описанные явления выхода таллия на повер ность не наблюдались. Как видно, в случае короткого времени соприко новения электрода с раствором соли таллия проникновение внутрь м талла было незначительным. На рис. 8 приведена зависимость сдвига п тенциала, вызванного адсорбцией таллия, от логарифма исходной концен трации Fe_2SO_4. Как видно, она имеет приближенно прямолинейный хара тер, причем угол наклона при не слишком малых значениях *c* составляе 0,15—0,17 V.

Обсуждение результатов

Ртутный электрод, погруженный, например, в раствор KF, лишенны следов кислорода и других окислителей, в достаточно широком интер вале потенциалов, несколько более отрицательных, чем нормальны водородный, можно практически рассматривать как идеально поляризуе мый. На поверхности такого электрода электрохимические процессы н протекают с измеримой скоростью, и, следовательно, потенциал его опре деляется сообщенным ему зарядом. Если изменить состав раствора находящегося в соприкосновении с электродом, сохраняя при этом усло вие идеальной поляризуемости, то изменение потенциала будет целиком определяться изменением строения двойного слоя. Наиболее простым является случай отсутствия заряда на поверхности электрода. В раствор KF, катион и анион которого не адсорбируются на ртути, в точке нулевого заряда ионная составляющая скачка потенциала в поверхностном сло раствора исчезает. Если к этому раствору добавить электролит, содержащий адсорбирующийся анион, например йодистый калий, то потенциал электрода сдвинется в сторону более отрицательных потенциалов на величину $\Delta\varphi = 0,35$ V (предполагая, что концентрация KJ доведена до 1 *N*). Этот сдвиг потенциала при указанном допущении определяется возникновением адсорбционного скачка потенциала (ψ_1-потенциала). У поверхности электрода адсорбируются анионы J^-, притягивающие эквивалентное количество катионов K^+. Возможно, что адсорбция оказывает

которое влияние на скачок потенциала, связанный с ориентацией диполей воды, однако этот эффект, вероятно, невелик и мы к нему в дальнейшем не будем возвращаться. Если адсорбция аниона происходит при некотором значении заряда поверхности ε, отличном от нуля, то наблюдаемый сдвиг потенциала складывается из адсорбционного скачка потенциала и изменения первоначального скачка потенциала вследствие изменения природы ионов в обращенной к раствору обкладке двойного слоя. Так, например, при первоначальном положительном значении ε внешняя обкладка двойного слоя в растворе KF образована анионами F^- и замена анионов F^- на J^- анионы приводит к уменьшению положительного скачка потенциала электрод — раствор вследствие увеличения емкости двойного слоя, сопровождающего эту замену в случае ртутного электрода. Этот эффект мы в дальнейшем будем называть емкостным. Как видно, знак его в рассматриваемом случае совпадает со знаком адсорбционного потенциала. Величина последнего, очевидно, является функцией начального значения ε; в частности, при достаточно отрицательных ε адсорбция анионов прекращается и адсорбционный сдвиг потенциала обращается в нуль. Так как зависимость заряда ε от потенциала и состава раствора для случая ртутного электрода хорошо известна по электрокапиллярным и переменноточным измерениям, то сдвиги потенциала, соответствующие переходу от одного раствора к другому, могут быть вычислены с большой точностью, непосредственное определение их опытным путем хотя принципиально и возможно, но должно представить некоторые трудности, так как из-за малой величины поверхности ртутного электрода при смене раствора трудно избежать изменения плотности заряда за счет действия следов кислорода воздуха или других деполяризаторов. Легко реализуемым является лишь случай определения адсорбционного потенциала при нулевом заряде поверхности, так как последний легко поддерживать, обновляя поверхность электрода, например, при помощи капельного электрода, который и применяется, как известно, для определения адсорбционных потенциалов по сдвигу точки нулевого заряда.

Представляло интерес осуществить прямое измерение адсорбционных сдвигов потенциала при помощи платинированного платинового электрода с большой поверхностью, благодаря которой устраняются трудности, связанные с попаданием в ячейку неустранимых следов деполяризаторов. Как это видно из экспериментальной части, при применении такого электрода действительно удается измерить изменение потенциала электрода, при постоянном заряде электрода при различных значениях этого заряда. При истолковании данных, полученных при помощи платинового электрода, нужно, однако, иметь в виду, что кроме емкостного эффекта, на собственно адсорбционный сдвиг потенциала в данном случае накладывается еще эффект, связанный с присутствием на поверхности электрода адсорбированных газов — водорода и кислорода. При тех потенциалах, с которыми мы имели дело при адсорбции анионов, значение имеет лишь адсорбированный водород. Как это показали А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин [2], при изменении состава раствора, омывающего изолированный платиновый электрод, постоянное значение сохраняет не величина ε, а величина $\varepsilon - A/F$, где A — адсорбированное количество водорода в *г-атом/см²*. Действительно, на электроде возможно протекание реакции

$$H^+ \rightleftarrows H_{адс} - e.$$

При протекании этой реакции в прямом направлении ион водорода из раствора превращается в адсорбированный атом водорода: величины ε и A/F возрастают при этом в одинаковой степени, а разность их остается неизменной. Если в результате сдвига потенциала, вызванного адсорбцией анионов, потенциал электрода переходит из двойнослойной области в область водородной задержки, или же, если исходное значение потенциала

уже находится в этой области, то смещение потенциала в отрицательну сторону должно вызвать увеличение A и, следовательно, увеличение Последнее должно приводить к смещению потенциала электрода в пол жительную сторону и, следовательно, уменьшать адсорбционный сдв потенциала. Поэтому, для наблюдения адсорбционных сдвигов поте циала желательно по возможности оставаться в пределах двуслойн области* . Выполнение этого условия облегчается тем обстоятельство что адсорбция анионов, в особенности J^-, снижает энергию адсорбци водорода на платине и укорачивает водородную задержку. Так как нул вая точка платины в 1 N H_2SO_4 лежит при потенциале 0,11 V, т. е. в о ласти водородной задержки, то необходимость считаться с указанным о стоятельством привела к тому, что в качестве исходных значений поте циала выбирались значения, соответствующие положительным ε. Однак указанная трудность устраняется при этом не полностью, так как и пр потенциалах, соответствующих двуслойной области, на поверхност электрода имеются некоторые количества адсорбированных газов.

Как и в случае адсорбции йода на ртути, наблюденный сдвиг поте циала в случае платины определяется не только специфической адсор цией анионов, но и изменением емкости двойного слоя. Однако, судя п измерениям Т. Биринцевой в лаборатории Б. Н. Кабанова в Институт физической химии АН СССР, адсорбция йода на платине, как и адсор ция йода на железе [10], не повышает, а снижает емкость двойного слоя В этих условиях емкостной эффект при первоначальном положительно заряде поверхности должен, по-видимому, не увеличивать, а уменьша наблюденный сдвиг потенциала. Таким образом как наличие адсорбир ванного водорода, так и емкостный эффект приводят к тому, что наблю денные на платине сдвиги потенциала при адсорбции анионов нескольк занижены по сравнению со значениями адсорбционных потенциалов, к торые должны были бы наблюдаться в отсутствие всех этих осложнений

Окончательное значение потенциала в описанных опытах при доста точно высоких концентрациях анионов устанавливалось в течение немн гих минут. Несколько более медленное приближение к окончательном значению при более низких концентрациях, по-видимому, связано с диффу зионными затруднениями. А. Н. Фрумкин и Э. А. Айказян [11], исслед вавшие зависимость кинетики ионизации молекулярного водорода на плат не от адсорбции анионов, нашли, что отравляющее действие анионов посте пенно возрастает с течением времени, причем возрастание это наблюдаетс в течение часов и даже суток. Противоречие это можно объяснить, пре положив, что, в то время как измерения потенциала отражают средне состояние поверхности электрода, каталитическая активность активир ванных гладких платиновых электродов, с которыми работали названны авторы, зависит от отдельных центров, на долю которых приходитс лишь небольшая часть поверхности. Постепенное упрочнение связи меж ду платиной и йодом в этих центрах, приводящее к прогрессивному отрав лению катализатора, по-видимому, не сказывается на среднем значени потенциала.

Данные, полученные в последние годы З. А. Иофа [6], с одной стороны и В. М. Колотыркиным [7] — с другой, указывают на различие в меха низме адсорбции анионов галоидов на ртути и на твердых металлах, на пример на железе. Отличие это особенно проявляется в различном дей ствии на скорость электродных процессов. Для его истолкования был выдвинуто предположение, согласно которому адсорбированный галои

* В этом заключается отличие задачи, поставленной в настоящей работе, от задачи которую себе ставили А. Н. Фрумкин и А. М. Шлыгин [2], применявшие совершенн аналогичный метод для исследования зависимости адсорбции водорода от состава рас твора и выбиравших поэтому исходное значение потенциала таким образом, чтоб электрод все время оставался в водородной области. В работе [9] были определен сдвиги потенциала, вызванные адсорбцией органических молекул, и сделаны вывод об ориентации диполей на поверхности электрода.

в некоторых твердых металлах находится в состоянии, более приближающемся к атомному, чем к ионному. Судя по действию на емкость и каталитическую активность электрода по своей природе, адсорбция галоидов на платине приближается к адсорбции на железе и должна, следовательно, существенно отличаться от адсорбции на ртути. С этой точки зрения, представляет интерес, что и в случае адсорбции анионов на платине наблюдается приблизительно логарифмическая зависимость между адсорбционным сдвигом потенциала и концентрацией адсорбирующегося аниона, впервые установленная для адсорбции на ртути О. А. Есиным и В. Ф. Марковым [2], причем значение коэффициента перед логарифмом (0,09—0,14 V) близко к значению, установленному для ртути.

Описанные здесь опыты выявили заметное проникновение адсорбированных частиц галоидов (а также таллия) в глубь металла. Такое проникновение впервые было установлено для кислорода методом кривых заряжения [13] и измерениями работы выхода электрода [14]: для ряда анионов и продуктов их взаимодействия с платиной, а также для некоторых катионов оно было обнаружено и исследовано Н. А. Балашовой при помощи меченых атомов [4]. По-видимому, это проникновение является характерной особенностью Pt-электрода.

Следует остановиться на результатах, полученных в нашей работе по адсорбции катионов. До настоящего времени часто принималось, что неорганические катионы не обнаруживают специфической адсорбируемости на поверхности ртути, подобной специфической адсорбируемости анионов. Для многозарядных катионов (торий, лантан) М. А. Ворсиной и А. Н. Фрумкиным [15] из переменноточных измерений дифференциальной емкости был сделан вывод о некоторой сверхэквивалентной адсорбции на отрицательно заряженной поверхности ртути. Четко выраженная специфическая адсорбция на ртути в широком интервале потенциалов была констатирована для катионов Tl [16]. В настоящей работе адсорбция катионов была исследована при исходном слабо положительном заряде. В случае иона лантана и тория эффект сдвига потенциала не удалось обнаружить; по-видимому, эти ионы, которые должны прочно связываться из-за своего высокого заряда, входят лишь во внешнюю часть ионной составляющей двойного слоя. В согласии с результатами электрокапиллярных измерений на ртути ионы таллия обнаруживают большую специфическую адсорбируемость на платине, сравнимую с адсорбируемостью иода. Адсорбция таллия на платине приводит не только к сдвигу потенциала электрода, но и к изменению кривой заряжения. В то время как адсорбция анионов, как хорошо известно, отодвигает начало окисления платины к более положительным потенциалам, в присутствии адсорбированного катиона таллия наблюдается обратный эффект, свидетельствующий об облегчении посадки кислорода на поверхность платины.

Пользуюсь случаем выразить благодарность А. Н. Фрумкину за советы и обсуждение результатов при выполнении настоящей работы.

Выводы

1. Методом непосредственного измерения, вызванного адсорбцией сдвига потенциала электрода, исследована адсорбция ионов галоидов — хлора, брома и йода на платинированной платине. Адсорбируемость возрастает в указанной последовательности. Определена зависимость адсорбционного сдвига потенциала от исходного значения потенциала и концентрации раствора.

2. Тем же методом обнаружена специфическая адсорбция на платинированной платине ионов таллия.

3. Исследовано влияние прочно адсорбированных ионов брома, йода и таллия на форму кривых заряжения и показано, что по восстановле-

нию первоначальной формы кривой заряжения можно проследить в
степенную десорбцию адсорбированных частиц с поверхности электрод

4. Полученные данные по адсорбционным сдвигам потенциала на пл
тине сопоставлены с результатами электрохимических измерений
ртути.

Московский государственный университет

Поступила 18.IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, 3, 791, 19
2. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, Сер. хим. 773, 1936.
3. Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, 14, 357, 1940.
4. Н. А. Балашов, Ж. физ. химии, 32, 1958; Докл. АН СССР, 115, 336, 195 Z. phys. Chem., 207, 340, 1957.
5. M. Breiter, C. A. Knorr, W. Völkl, Z. Elektrochem., 59, 681, 1955.
6. З. А. Иофа, Г. Б. Рождественская, Докл. АН СССР, 91, 1159, 19
7. Л. А. Медведева, Я. М. Колотыркин, Ж. физ. химии, 31, 2668, 19
8. D. C. Grahame, B. A. Soderberg, J. Chem. Phys., 22, 449, 1954.
9. А. И. Шлыгин, Тр. Совещания по электрохимии, Москва, Изд-во АН ССС 1953, стр. 322; Ю. А. Подвязкин и А. И. Шлыгин, Ж. физ. химии, 3 1521, 1956.
10. В. В. Лосев, Докл. АН СССР, 88, 499, 1953.
11. А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, Докл. АН СССР, 100, 315, 1955.
12. О. А. Есин и Б. Ф. Марков. Ж. физ. химии, 13, 318, 1939.
13. А. Д. Обручева, Ж. физ. химии, 26, 1472, 1952.
14. Т. В. Калиш, Р. Х. Бурштейн, Докл. АН СССР, 81, 1093, 1951; 88, 8 1953.
15. М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 17, 295, 1943.
16. А. Н. Фрумкин и А. С. Титиевская, Ж. физ. химии, 31, 485, 1957.

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF IONS ON PLATINIZED PLATINUM BY MEASURING THE ADSORPTION POTENTIALS

A. D. Obrucheva (Moscow)

Summary

The adsorption of Cl^-, Br^-, I^- and Tl^+ ions on a platinum electrode has been inv tigated by direct measurements of the potential shift of the electrode caused by the sorption process. It could be shown that there exists an approximately linear relation tween the magnitude of the shift and the log of the concentration of the ions adsorb The adsorption increases from Cl^- to I^-; Tl^+ cations are at least as strongly absorb as I^- anions. Firmly bound Br^-, I^- and Tl^+ ions change the shape of the charging cu of the platinum electrode. It is therefore possible to follow the desorption of these i from the surface of the platinum electrode by measurements of charging curv A thoroughly cleaned platinum surface on staying in a solution of 1 *N* H_2SO_4 again sh fter a certain time signs of contamination caused by absorbed ions which have dee penetrated into the metal.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 9

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

II. БЕРИЛЛИЙ

М. В. Смирнов и Н. Я. Чукреев

В литературе отсутствуют работы, посвященные выяснению механизма анодного растворения металлов в солевых расплавах. Поскольку этот вопрос представляет не только теоретический интерес, но может иметь также практическое значение для разработки электролитических способов рафинирования в расплавленных электролитах, мы изучили процессы, протекающие на ториевом и бериллиевом анодах. В настоящей статье излагаются результаты работы по изучению анодного растворения бериллия.

Экспериментальная часть

Исследования сводились к определению анодного выхода по току и измерению поляризации при электролизе хлоридных и смешанных фторидно-хлоридных расплавов с бериллиевыми анодами, которые были изготовлены из переплавленного в вакууме металла, содержащего 0,16% примесей. Среди них 0,045% Si; 0,02% Fe; 0,02% Ni; 0,015% Cr; <0,01% Ca; 0,005% Al; <0,005% Na; <0,005% Mg; 0,0002% Li.

Электролиз проводили в приборе, изготовленном из тугоплавкого стекла. Его устройство изображено схематически на рис. 1. Анодное и катодное пространства были отделены друг от друга диафрагмой из асбеста или кварцевой крошки. Электролитом служила расплавленная эвтектика хлоридов лития и калия, заполнявшая оба отделения ячейки. К католиту добавляли хлорид свинца, чтобы исключить выделение на катоде (молибденовой проволоке) щелочного металла, разрушающего стенки прибора. Бериллиевый анод цилиндрической формы крепили на молибденовом токоподводе. Солевой расплав до погружения в него электродов продували сухим хлористым водородом и хлором, затем выдерживали под уменьшенным давлением (порядка 0,1 *мм* рт. ст.), чтобы удалить растворенные газы. Прибор заполняли чистым аргоном.

Электролиз проводили с разными анодными плотностями тока (от 0,004 до 0,5 А/$см^2$) при 500° С. Количество пропущенного электричества измеряли медным кулонометром. После охлаждения под аргоном анолит растворяли в воде и анализировали на содержание бериллия. Анод тщательно отмывали от следов электролита, сушили и определяли убыль его веса за время электролиза.

Поляризацию бериллиевых анодов измеряли в ячейке, устройство которой показано схематически на рис. 2. Она представляла собой широкую кварцевую пробирку, закрываемую герметически пробкой, в которой крепились электроды и термопара. В качестве основного электролита брали расплавленную эвтектическую смесь хлоридов лития и калия. В некоторых опытах часть хлора замещали фтором путем соответствующих добавок фторида лития вместо его хлорида. Содержащий фторид электролит помещали не непосредственно в кварцевую пробирку, а в алундовый тигель, так как кварц разрушался в таких расплавах. Перед опытами солевые расплавы продували сухим хлористым водородом и хлором, потом выдерживали под уменьшенным давлением для удаления растворенных газов. Хлорный электрод сравнения, устройство и работа которого были описаны ранее [1], помещали в кварцевую пробирку с небольшим отверстием на дне, закрытым сверху слоем кварцевой крошки. В качестве катода использовали полый силитовый стержень, через который продували чистый хлор, чтобы не выделялся щелочной металл, разрушающий стенки ячейки. Катодное пространство было ограничено кварцевой пробиркой с небольшим отверстием на дне. Ячейка находилась в массивном металлическом блоке, обогреваемом в электрической печи сопротивления с автоматическим регулированием температуры, которая поддерживалась при заданном значении постоянной в пределах ± 1,5°.

Измерения поляризации начинали после того, как устанавливалась постоянная величина потенциала бериллиевого электрода (на что требовалось 2—4 часа). Потенциал анода измеряли относительно хлорного электрода при помощи шлейфного осциллографа, который подключался к ячейке специальным реле времени в моменты преры-

вания поляризующего тока. При заданной плотности тока анод поляризовали в течен
4 сек. Как показали предварительные опыты, этого времени было вполне достаточ
для достижения стационарной величины анодного потенциала. Количество электр
чества, пропущенного через ячейку за время измерений, было настолько незначител
ным, что не приводило к сколько-нибудь заметному накоплению бериллия в распла
(взятом в количестве 150—200 г).

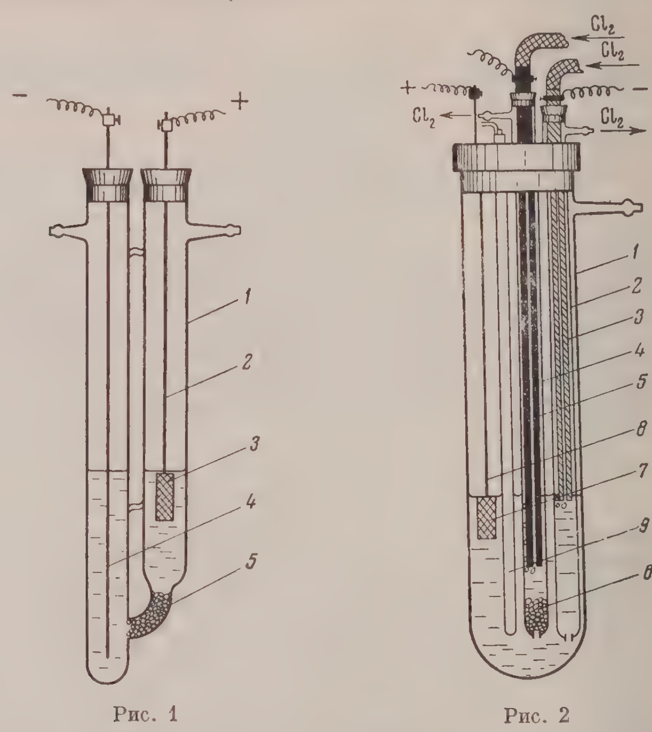


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Электролизер: *1* — анодное отделение; *2* — молибденовый токоподвод; *3* — бериллиевый анод; *4* — катод (молибденовая проволока); *5* —диафрагма

Рис. 2. Ячейка для измерения поляризации: *1, 2*—кварцевые пробирки; *3* — пустотелый силитовый стержень (катод); *4* — кварцевая пробирка электрода сравнения; *5* — трубка из спектрального чистого углерода (хлорный электрод сравнения); *6* — диафрагма; *7* — бериллиевый анод; *8* — молибденовый токоподвод; *9* — термопара

Анодный выход бериллия по току при электролизе расплавленных хлоридов щелочных металлов. Определение анодного выхода по току позволяет выяснить, в каких валентных формах бериллий переходит в электролит. В таблице приведены результаты опытов по электролизу расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия с бериллиевым анодом при 500° С.

Как видно, при низких анодных плотностях тока (0,004 А/*см*²) около $^1/_3$ бериллия переходит в электролит в форме одновалентных ионов. Этот результат согласуется с данными опытов по растворению металлического бериллия в расплавах, содержащих его хлорид. Доля двухвалентного бериллия растет с плотностью тока и достигает 91—93% при 0,5 А/*см*². Наблюдаемое в интервале 0,004—0,5 А/*см*² возрастание отношения $[Be^{2+}]/[Be^{+}]$ в восемь раз должно отвечать повышению электродного потенциала $\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Be^{2+}]}{[Be^{+}]}$ примерно на 0,15 V при 500° С.

Измерения поляризации показали, что потенциал анода в этих условиях

i_a, А/см²	Количество электричества, А-час	Найдено Be в электролите, г	Убыль веса бериллиевого анода, г	Анодный выход по току, г/А-час	Доля	
					Be^+	Be^{2+}
0,004	0,289	0,067	0,066	0,228	0,357	0,643
0,005	0,205	0,044	0,044	0,209	0,242	0,758
0,05	0,403	0,077	0,077	0,191	0,137	0,863
0,4	0,21	0,038	0,039	0,184	0,095	0,905
0,5	1,28	Не опред.	0,235	0,183	0,090	0,910
0,5	4,13	» »	0,740	0,179	0,065	0,935

озрастает на 0,18 V. Как видно, совпадение вполне удовлетворительное, если учесть при этом еще возможные ошибки опытов.

Согласно данным [2], одновалентные ионы бериллия образуются и при электролизе водных растворов с металлическим анодом, причем они диспропорционируют в электролите на металл и двухвалентные ионы. В своих опытах мы не наблюдали образования взвеси металла в расплаве. По-видимому, концентрация ионов Be^+ не превышала равновесной в реакции:

$$2Be^+ \text{ (расплав)} \rightleftarrows Be + Be^{2+} \text{ (расплав)}.$$

Поляризация бериллиевого анода в хлоридных расплавах. Нами была измерена поляризация бериллиевого анода в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия при 400, 500, 600 и 800° С. Анодная плотность тока менялась в широких пределах от 10^{-3} до 5 А/*см*². Результаты измерений представлены на рис. 3.

Ниже 10^{-2} А/*см*², особенно при низких температурах, анодный потенциал мало меняется с плотностью тока и по величине близок к потенциалу бериллия в расплаве хлоридов щелочных металлов. Потенциал бериллиевого электрода в расплаве, не содержащем его ионов, устанавливается тогда, когда в приэлектродном слое достигается определенное соотношение концентраций ионов бериллия и субионов щелочных металлов. При этом диффузионный ток ионов бериллия, переходящих в электролит

$$i_1 = \frac{F}{\delta}\left(D_{Be^+}[Be^+]_s + 2D_{Be^{2+}}[Be^{2+}]_s\right),$$

должен быть равен диффузионному току перезаряда ионов щелочных металлов,

$$i_2 = \frac{F}{\delta}\left(D_{Li_2^+}[Li_2^+]_s + D_{K_2^+}[K_2^+]_s\right),$$

который компенсирует ионизацию металла. При анодной поляризации с плотностями тока ниже этого диффузионного тока по существу происходит лишь замена перезаряда ионов щелочных металлов непосредственной ионизацией металлического бериллия. Концентрация ионов Li_2^+, K_2^+, Be^+ и Be^{2+} в прианодном слое расплава, а следовательно, и потенциал анода остаются при этом практически неизменными, пока плотность тока не превышает диффузионного тока растворения металлического бериллия в расплаве.

О величине этого тока можно судить также по изменению потенциала бериллиевого катода с плотностью тока. В качестве примера на рис. 4 приведены кривые поляризации бериллиевого и молибденового катодов в расплавленной эвтектике хлоридов лития и калия при 500° С.

Как видно, потенциал бериллиевого катода также мало меняется с плотностью тока ниже 10^{-2} А/*см*². Дело в том, что при катодной поля-

ризации с плотностями тока, ниже диффузионного тока растворения м
таллического бериллия, в расплаве происходит, по существу, заме
ионизации металла непосредственным перезарядом на катоде ионов щ
лочных металлов. Это подтверждается также и тем, что катодный поте
циал на бериллиевом электроде начинает возрастать с плотностью то
лишь после того, как она достигает величины тока перезаряда ионов щ
лочных металлов на молибденовом катоде.

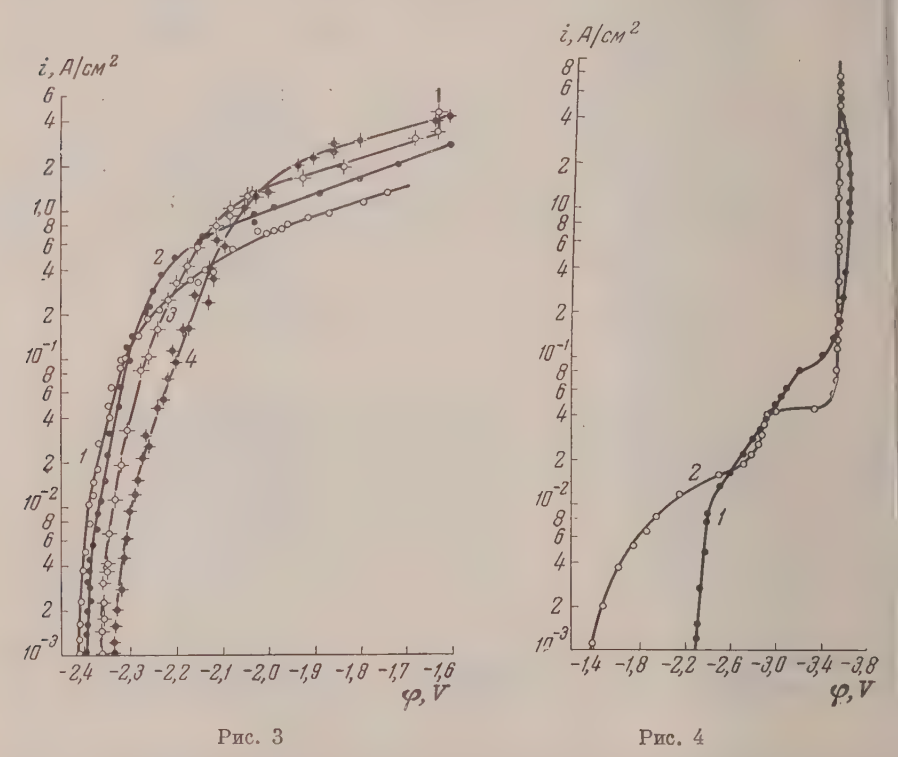


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Поляризация бериллиевого анода в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия при: *1* — 400°, *2* — 500°; *3* — 600° и *4* — 800° С

Рис. 4. Поляризация: *1* — бериллиевого и *2* — молибденового катодов в расплавленной эвтектике хлоридов лития и калия при 500° С

Появление при высоких катодных потенциалах на бериллиевом электроде несколько больших токов, чем на молибденовом, можно объяснить сплавлением лития с бериллием [3]. В пользу этого предположения говорит также тот факт, что потенциал катода вначале примерно на 0,1 V отрицательнее потенциала выделения на молибденовом электроде сплава лития с калием [4]. Появление этого сплава на бериллиевом катоде наблюдается при более высоких плотностях тока и сопровождается явно выраженной деполяризацией в результате связывания калия в сплав с литием.

Следует отметить, что расплавы хлоридов щелочных металлов, находившиеся длительное время в контакте с металлическим бериллием, давали вспышку при соприкосновении с воздухом или хлором. Это также свидетельствует о том, что в них накапливались ионы низших валентностей (в основном субионы щелочных металлов).

Выше 10^{-2} А/*см*², когда ток электролиза превышает диффузионный ток растворения бериллия в расплаве хлоридов щелочных металлов, потен-

ал анода φ начинает расти с плотностью тока i, причем в интервале)1—0,1 А/$см^2$ наблюдается линейная зависимость

$$\varphi = \text{const} + b \lg i.$$

клон прямолинейных участков поляризационных кривых (коэффициент еред логарифмом) близок по величине к 2,3 $RT/2F$ при соответствую- й температуре.

Ток электролиза складывается из диффузионных токов ионов берил- я от поверхности анода, где их мольно-долевые концентрации равны, ответственно, $[Be^+]_s$ и $[Be^{2+}]_s$, в объем электролита, где их концентра- и равны практически нулю:

$$i = \frac{F}{\delta} D_{Be^+} [Be^+]_s + \frac{2F}{\delta} D_{Be^{2+}} [Be^{2+}]_s.$$

прианодном слое расплава поддерживается равновесное соотношение нцентраций ионов Be^+ Be^{2+}:

$$\frac{[Be^+]_s^2}{[Be^{2+}]_s} = K,$$

ределяемое реакцией:

$$Be^{2+}\,(\text{расплав}) + Be\,(\text{т}) \rightleftarrows 2Be^+\,(\text{расплав}).$$

Выражая в уравнении для тока электролиза концентрацию $[Be^{2+}]_s$ рез $[Be^+]_s$ и решая получаемое при этом квадратное уравнение отно- тельно концентрации ионов Be^+ в прианодном слое электролита, находим

$$[Be^+]_s = \frac{2\delta i}{FD_{Be^+}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{8\delta D_{Be^{2+}}}{kFD^2_{Be^+}} i}\right)}.$$

тсюда находим выражение для величины анодного потенциала:

$$\varphi = E^0_{Be/Be^+} + \frac{RT}{F} \ln \left\{\frac{2\delta i}{FD_{Be^+}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{8\delta D_{Be^{2+}}}{KFD^2_{Be^+}} i}\right)}\right\}.$$

огда $i \gg kFD^2_{Be^+}/8\delta D_{Be^{2+}}$ это выражение можно без большой ошибки ростить:

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{2F} \lg i, \text{ где const} = E^0_{Be/Be^+} + \frac{RT}{F} \ln 2 \sqrt{\frac{K\delta}{8FD_{Be^{2+}}}},$$

ли считать, что толщина диффузионного слоя δ остается постоянной.

Такая зависимость действительно наблюдается на опыте в интерва- 0,01—0,1 А/$см^2$. Однако при более высоких плотностях тока потенциал риллиевого анода начинает возрастать значительно быстрее, чем сле- вало бы из выведенного нами уравнения. Этот эффект, по всей вероят- сти, связан с изменением толщины диффузионного слоя.

При малых плотностях тока концентрация ионов бериллия в прианод- м слое электролита невелика. Это можно иллюстрировать опытными анными. На рис. 5 приведены кривые поляризации бериллиевого анода ри 500° С в расплавленной эвтектике хлоридов лития и калия без добав- и (кривая *1*) и с добавкой 3,94 вес.% $BeCl_2$ (кривая *2*). Как видно, такая онцентрация бериллия в прианодном слое достигается лишь при ,5 А/$см^2$. С повышением плотности тока она растет вначале медленно, а за- м все быстрее и быстрее, пока возле анода не образуется пленка из лорида бериллия, в толщине которой исчезает градиент концентрации,

т. е. диффузионный слой становится бесконечно большим. Зависимос его толщины от плотности тока (i) можно задать уравнением:

$$\delta = \delta_0\left(\frac{i_{\text{пр}}}{i_{\text{пр}} - i}\right),$$

где δ_0 — некоторая постоянная величина, определяемая природ (структурой) расплава; $i_{\text{пр}}$ — плотность тока, при которой концентрац

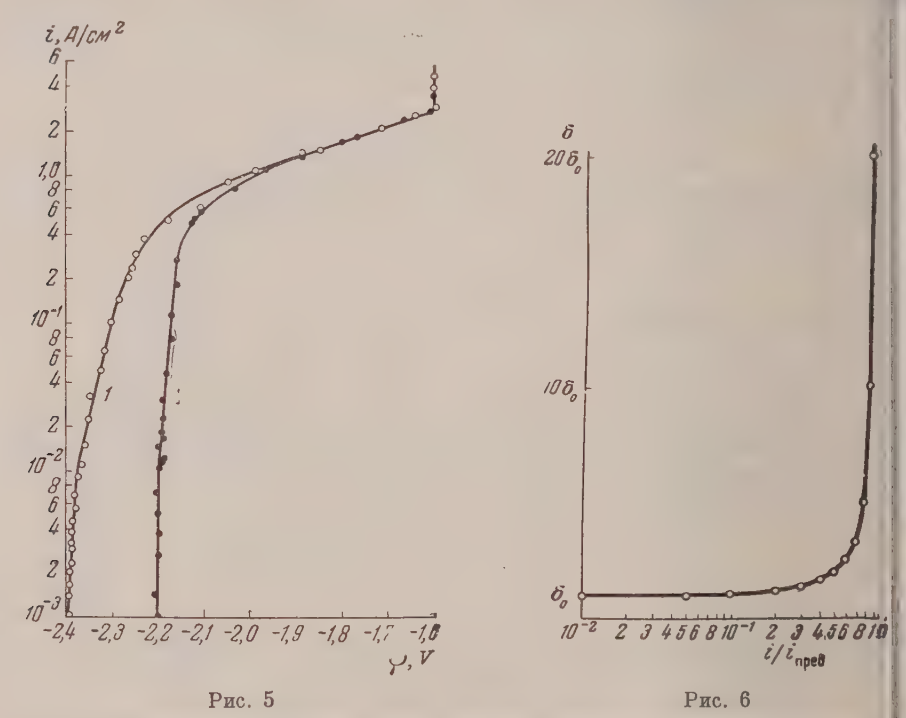


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Поляризация бериллиевого анода в расплавленной эвтектической смеси хло дов лития и калия: *1* — без добавки и *2* — с добавкой 3,94 вес. % $BeCl_2$ при 500

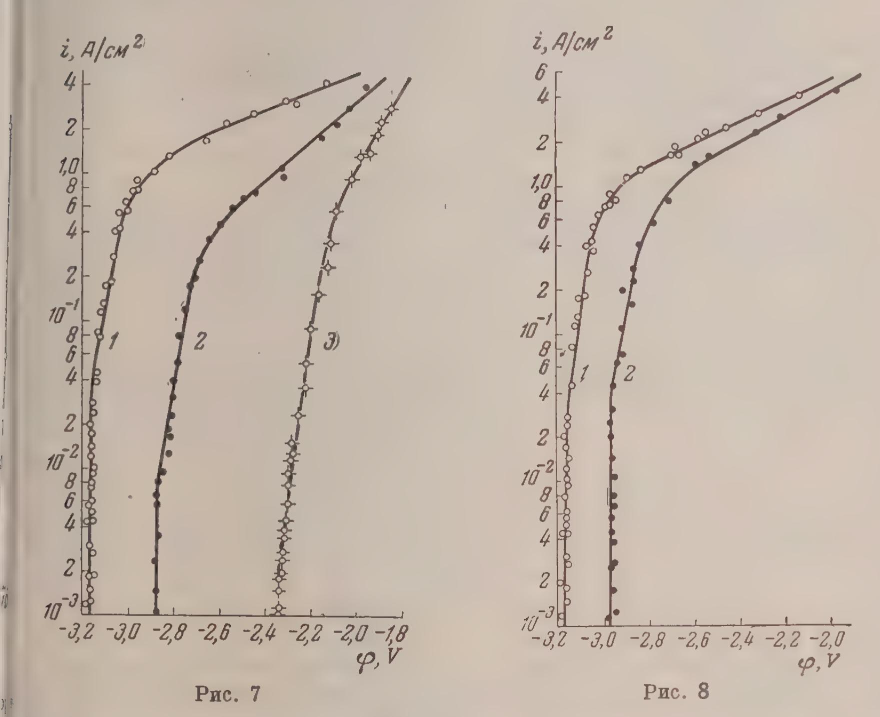
Рис. 6. Изменение толщины диффузионного слоя с плотностью тока

бериллия в прианодном слое электролита достигает своей предельн величины (образуется пленка хлорида бериллия).

Вычисленная по этому уравнению величина δ представлена на рис. Как можно видеть, толщина диффузионного слоя начинает существен меняться при $i/i_{\text{пр}} < {}^1/_{10}$, что и наблюдается на опыте. Величина i повышается с температурой, в результате чего поляризационные кривы снятые при 400, 500, 600 и 800°C, пересекаются, когда они приближают к предельному диффузионному току.

Когда плотность тока доходит до 2—5 А/*см*², в зависимости от темп ратуры, потенциал бериллиевого анода перестает возрастать и становит неустойчивым (колеблется в пределах примерно 0,1 V). Его величи при 400—500° C почти достигает значения равновесного потенциала б риллия в расплаве его хлорида, вычисленного на основании имеющих в литературе [5, 6] термодинамических данных: $E = (-2{,}59 + 1{,}32 \cdot 10^{-3}\, T)$ V относительно хлорного электрода. С повышением температу потенциал анода перестает меняться при более отрицательных знач ниях, что обусловлено возросшей летучестью $BeCl_2$. Действительно, опытах при 600° и выше мы наблюдали значительные возгоны хлори бериллия из электролита.

Поляризация бериллиевого анода во фто-идно-хлоридных расплавах. Нами была измерена так-е поляризация бериллиевого анода в смешанных фторидно-хлоридных сплавах. На рис. 7 приведены поляризационные кривые, снятые при)0° С в расплавах, в которых 50 (кривая *1*) и 25 мол.% ионов хлора ривая *2*) замещено ионами фтора. Для сопоставления здесь же представ-ена поляризационная кривая *3*, снятая в эвтектической смеси хлоридов тия и калия.



ис. 7. Поляризация бериллиевого анода в расплавленной эвтектике хлоридов лития калия, в которой замещено: *1* — 50 мол.% и *2*—25 мол.% ионов хлора на ионы фтора при 800° С

ис. 8. Поляризация бериллиевого анода в расплаве, содержащем 50 мол. % фтора, при: *1* — 800° и *2* — 900° С

Как видно, введение в электролит ионов фтора сильно смещает по-тенциал бериллиевого электрода в отрицательную сторону (на 0,57 V ри 25 мол.% F^- и на 0,84 V при 50 мол.% F^-). Это смещение нельзя объяс-ить только изменением потенциала хлорного электрода сравнения во фторидно-хлоридном расплаве, так как при уменьшении концентра-ции ионов Cl^- до 50 мол.% он становится положительнее всего на 0,15 V. В основном этот эффект обусловлен тем, что энергия связи катионов Be^{2+} в комплексных группировках с анионами фтора значительно боль-ше, чем с анионами хлора.

Во фторидно-хлоридных расплавах наблюдается также значительное возрастание диффузионного тока растворения металла. По-видимому, введение в электролит фторидов способствует снятию пассивирующих оксидных пленок с металла и тем самым увеличивает его активную по-верхность. При этом истинная плотность диффузионного тока растворения металла может и не претерпевать сколько-нибудь существенных измене-ний. То, что даже переход от 25 к 50 мол.% F^- в расплаве сопрово-

ждается смещением потенциала и возрастанием тока растворения металл связано, очевидно, с дефицитом ионов фтора в приэлектродном сло

В области высоких плотностей тока (более 1 А/$см^2$) поляризация анод в смешанных фторидно-хлоридных расплавах резко возрастает и прибл жается к поляризации в чисто хлоридных расплавах. Это, очевидно, вь зывается недостатком анионов фтора в прианодном слое электролита дл связывания всех поступающих из металла катионов бериллия.

Опыты показывают, что в смешанных фторидно-хлоридных расплава повышение температуры вызывает более значительное увеличение анод ного потенциала. Это можно видеть на рис. 8, где приведены поляриза ционные кривые, снятые при 800 и 900° С в расплаве, содержаще 50 мол.% F^-. Объясняется это ослаблением связи ионов Be^{2+} с анионам фтора в комплексных группировках.

Выводы

1. Определен анодный выход при электролизе расплавленных хло ридов щелочных металлов (эвтектики LiCl + KCl) с бериллиевым анодом Найдено, что при 500° С в области низких плотностей тока (порядк 10^{-3}А/$см^2$) около $^1/_3$ бериллия переходит в электролит в форме однова лентных ионов.

2. Изучена поляризация бериллиевого анода в расплавленной эвтек тической смеси хлоридов лития и калия при 400, 500, 600 и 800° С в ши роком пределе плотностей тока от 10^{-3} до 5 А/$см^2$. Установлено, что по тенциал анода возрастает при этом на 0,7—0,8 V. Ниже 0,01 А/$см^2$ он бли зок к потенциалу бериллия, который устанавливается в расплаве хлори дов щелочных металлов без электролиза, и практически не меняется с плотностью тока. Выше 0,01А/$см^2$ анодный потенциал начинает расти с плотностью тока i, причем в интервале 0,01—0,1А/$см^2$ наблюдается ли нейная зависимость:

$$\varphi = \text{const} + RT/2F \lg i.$$

Дальнейшее повышение плотности тока сопровождается резким возраста нием потенциала анода до величины, близкой к равновесному потен циалу бериллия в расплаве его хлорида.

3. Показано, что введение в расплав ионов фтора сильно смещает потенциал бериллиевого электрода в сторону отрицательных значений и повышает диффузионный ток растворения металла в расплаве, идущего за счет перезаряда ионов щелочных металлов. В смешанных фторидно-хлоридных расплавах диапазон изменения потенциала бериллиевого ано да с плотностью тока (от 0,001 до 5 А/$см^2$) расширяется до 1,2—1,4 V.

Уральский филиал Академии наук СССР
Свердловск

Поступила
19.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Смирнов, С. Ф. Пальгуев и Л. Е. Ивановский, Ж. физ. химии, 29, 774, 1955.
2. B. D. Longhlin, J. Kleinberg and A. W. Davidson, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 559, 1956.
3. G. V. Raynor, J. Roy Aeronaut. Soc., **50**, 390, 1946.
4. G. Parissakis, W. D. Treadwell, Helv. Chim. acta, 38, 1749, 1955.
5. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИИЛ., 1954.
6. О. Кубашевский и Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИИЛ, 1954.

THE ANODIC DISSOLUTION OF METALS IN MOLTEN SALTS

II. BERYLLIUM

***M. V. Smirnov* and *N. Ya. Chukreev* (*Sverdlovsk*)**

Summary

The anodic efficiency has been determined in the electrolysis of molten alkaline etal chlorides (LiCl+KCl eutectics) with a beryllium anode. In the region of low current ensities (of the order of 10^{-3} A/cm^2) at 500° C it has been found that about a third of he beryllium passes over into the electrolyte as univalent ions.

The polarization of the beryllium anode in the molten eutectic mixture of lithium and otassium chlorides has been studied at 400, 500, 600 and 800° over a wide range of curent densities, from 10^{-3} to 5 A/cm^2. The potential of the anode has been shown to increase y 0.7—0.8 V. Below 0.01 A/cm^2 it is close to the potential of beryllium, established in the nolten alkaline chloride melt without electrolysis, and is practically independent of the urrent density. Above 0.01 A/cm^2 it begins to increase with the current density i, a linear reation, $\varphi = \text{const} + RT/2F \lg i$, being observed within the limits 0.01—0.1 A/cm^2. Furher increase in the current density is accompanied by an abrupt increase in the anode potential to a value approaching the equilibrium potential of beryllium in a melt of its chloride.

The introduction of fluorine ions into the melt has been shown to shift the potential of the beryllium electrode strongly to the negative and to increase the diffusion current of dissolution due to overcharge of the alkaline metal ions. In mixed fluorine-chlorine melts the range of change in potential of the beryllium anode with current density (from 0.001 to 5 A/cm^2) broadens to 1.2—1.4 V.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОСАЖДЕНИИ БЕРИЛЛИЯ ИЗ РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

М. В. Смирнов и Л. Е. Ивановский

В одной из наших работ [1] были исследованы процессы, протекающие на молибденовом катоде при электролизе расплавов хлоридов щелочных металлов, содержащих тетрахлорид или тетрафторид тория. Установлено, что ниже 10^{-2} A/*см*^{2} на катоде идет восстановление ионов Th^{4+} до Th^{2+}. Катодный потенциал при этом возрастает с плотностью тока по закону концентрационной поляризации. Металлический торий начинает выделяться в области предельного диффузионного тока перезаряда ионов Th^{4+} до Th^{2+}. Введение в расплав ThF_4 вместо $ThCl_4$ приводит лишь к незначительному повышению потенциала осаждения тория на катоде и не сказывается заметным образом на перезаряде ионов тория при малых плотностях тока.

Представляло интерес провести аналогичные исследования в случае бериллия, у которого, в противоположность торию, равновесие реакции

$$Be + Be^{2+} \text{ (расплав)} \rightleftarrows 2Be^{+} \text{ (расплав)},$$

смещено в сторону относительного преобладания двухвалентных ионов.

В данной статье излагаются основные результаты этих исследований.

Экспериментальная часть

Опыты сводились к измерению поляризации молибденового катода в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия как в чистой, так и с добавками $BeCl_2$ или K_2BeF_4. Измерения проводили в ячейке, устройство которой изображено схематически на рис. 1. Она представляла собой широкую кварцевую пробирку, закрываемую герметически резиновой пробкой, в которой закреплялись электроды. В качестве электролита использовали расплавленную эвтектическую смесь хлоридов лития и калия. В отдельных опытах к ней добавляли определенное количество хлорида бериллия или фторбериллата. Последний отдельно не готовили, а в расплав, содержащий соответствующее количество хлорида бериллия, вносили фторид калия из расчета 4 иона фтора на 1 ион бериллия. Расплавы солей продували сухим хлористым водородом и хлором, выдерживали в ячейке под уменьшенным давлением (порядка 0,1 *мм* рт. ст.) для удаления растворенных газов и только после этого погружали в них электроды.

Катодом служил молибденовый стержень, поверхность которого была тщательно очищена от оксидных пленок. Угольный анод и хлорный электрод сравнения [2] помещали в отдельные кварцевые пробирки, в стенках которых были небольшие отверстия, закрытые асбестовыми диафрагмами, чтобы предотвратить попадание хлора на катод. В некоторых опытах расплав подвергали предварительному электролизу в течение 1 часа с силой тока 0,01—0,2 А, вводя в ячейку растворимый бериллиевый анод и дополнительный молибденовый катод.

Поляризацию основного молибденового катода измеряли относительно хлорного электрода при помощи шлейфного осциллографа в моменты прерывания поляризующего тока. При заданной величине плотности тока катод поляризовали 4 сек. Плотность тока меняли в широком интервале: от 10^{-3} до 3 A/*см*^{2}. Измерения проводили при 400, 500 и 600° С. Ячейка находилась в массивном металлическом блоке, обогреваемом в электрической печи сопротивления с автоматическим регулированием температуры, которая поддерживалась при заданном значении постоянной в пределах ± 5°.

Поляризация молибденового катода в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия. В опытах по электролизу расплавов, содержащих бериллий, на молибденовом катоде наблюдались остаточные токи, величина которых была значительно выше ожидаемой. В связи с этим мы решили исследовать поляризацию молибденового катода в расплавах хлоридов щелочных металлов без добавки хлорида бериллия. Измерения проводили при 400, 500 и 600° С, меняя катодную плотность тока от 10^{-3} до 1 А/*см*². Результаты этих опытов представлены графически в полулогарифмической системе координат $\lg i - \varphi$ на рис. 2.

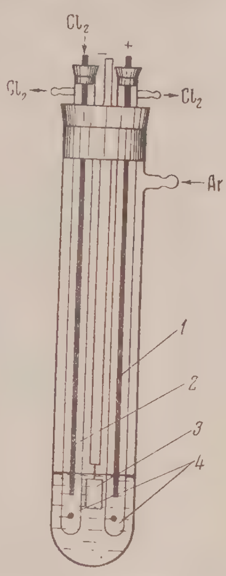


Рис. 1. Ячейка для измерения: *1* — угольный анод; *2* — электрод сравнения; *3* — молибденовый катод; *4* — асбестовые диафрагмы

Как видно, электролиз расплавленных хлоридов щелочных металлов с молибденовым катодом сопровождается значительным остаточным током, который достигает 0,04 А/*см*² при 600 и 0,025 А/*см*² при 400° С. Ниже 0,002 А/*см*² катодный потенциал примерно на 2 V положительнее потенциала выделения щелочных металлов (в нашем случае сплава лития с калием) и растет линейно с логарифмом плотности тока: $\varphi = \text{const} - b \lg i$. Наклон поляризационных кривых (коэффициент b перед логарифмом) близок к значению 2,3 RT/F при температуре опыта. Выше 0,002 А/*см*² катодный потенциал отклоняется от такой зависимости в сторону все большего возрастания по мере увеличения плотности тока до тех пор, пока он не достигает практически постоянной величины, при которой на катоде начинают выделяться щелочные металлы (—3,52 V при 600° С и —3,64 V при 400° С относительно хлорного электрода сравнения).

Известно [3], что щелочные металлы растворяются в расплавах своих хлоридов за счет образования полувалентных субхлоридных соединений. Поэтому можно считать, что выделению щелочных металлов на катоде при электролизе расплавов предшествует восстановление их ионов до субионов:

$$2\mathrm{Li}^+ \text{ (расплав)} + e = \mathrm{Li}_2^+ \text{ (расплав)},$$
$$2\mathrm{K}^+ \text{ (расплав)} + e = \mathrm{K}_2^+ \text{ (расплав)}.$$

Эти электродные реакции и составляют остаточный ток. В него должен также входить разряд ионов щелочных металлов, приводящий к образованию их сплавов с молибденом в поверхностном слое катода. К сожалению, в литературе мы не нашли никаких сведений относительно таких сплавов. На поляризационных кривых при потенциале около —2,8 V наблюдается небольшая волна, связанная, по-видимому, с образованием сплава. Однако ее высота незначительна, что говорит о небольшой растворимости щелочных металлов в молибдене.

Итак, остаточный ток складывается в основном из токов перезаряда ионов щелочных металлов до субионов:

$$i_1 = i_1 + i_2.$$

Поскольку концентрация субионов $\mathrm{Li^+}_2$ и $\mathrm{K^+}_2$ в объеме электролита в начале электролиза равна нулю, токи перезаряда ионов равны

$$i_1 = \frac{E}{\delta} D_{\mathrm{Li}_2^+} [\mathrm{Li}_2^+]_s \text{ и } i_2 = \frac{E}{\delta} D_{\mathrm{K}_2^+} [\mathrm{K}_2^+]_s.$$

Здесь $[\mathrm{Li}_2^+]_s$ и $[\mathrm{K}_2^+]_s$ — мольно-долевые концентрации субионов в прикатодном слое, $D_{\mathrm{Li}_2^+}$ и $D_{\mathrm{K}_2^+}$ — их коэффициенты диффузии в расплаве и δ —

толщина диффузионного слоя. Следовательно, суммарный остаточный т

$$i = \frac{F}{\delta}\left(D_{Li_2^+}\ [Li_2^+]_s + D_{K_2^+}\ [K_2^+]_s\right).$$

В силу отсутствия сколько-нибудь значительных затруднений в пер заряде ионов в солевых расплавах при высоких температурах [4— отношение концентраций ионов лития калия обычной и низшей валентности прикатодном слое электролита долж удовлетворять условию равенства поте циалов, соответствующих электродны окислительно-восстановительных реакци Молибденовый катод при этом принима величину окислительно-восстановительно потенциала системы:

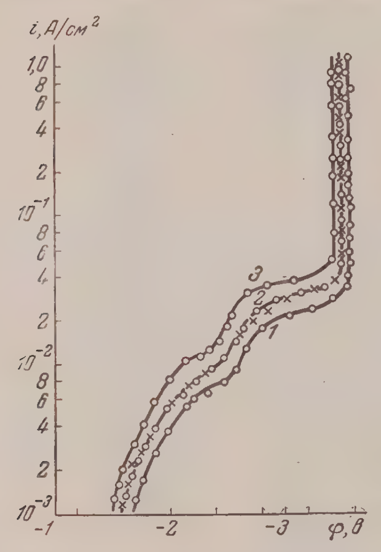


Рис. 2. Поляризация молибденового катода в эвтектической смеси хлоридов калия и лития при: *1* — 400°; *2* — 500° и *3* — 600° С

$$\varphi = E^0_{Li_2^+/Li^+} + \frac{RT}{F}\ln\frac{[Li^+]_s^2}{[Li_2^+]_s} =$$

$$= E^0_{K_2^+/K^+} + \frac{RT}{F}\ln\frac{[K^+]_s^2}{[K_2^+]_s}.$$

Исходя из этого равенства, можно най ти выражение для зависимости катодног потенциала от плотности остаточного тока Подставляя сюда, например, значения кон центраций ионов Li^+ и Li_2^+ в прикатодно слое электролита, равные $[Li^+]_s = [Li] - \frac{\delta}{FD_{Li^+}} i$ (где $[Li^+]$ — мольно-долевая концен трация ионов Li^+ в расплаве), и $[Li_2^+]_s = \frac{\delta}{FD_{Li_2^+}} i$; пренебрегая величиной $i^2{}_1$ как слагаемым в подлогарифми ческом выражении, получаем

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{F}\ln\left\{\frac{FD_{Li_2^+}[Li^+]}{\delta i_1} - 2\frac{D_{L_2^+}}{D_{Li^+}}\right\}.$$

Здесь

$$i_1 = \frac{i}{1 + \frac{D_{K_2^+}}{D_{Li_2^+}} C'' \frac{[K^+]_s^2}{[Li^+]_s^2}}.$$

Согласно данным Н. А. Белозерского [3] растворимости калия и натрия в расплавах их хлоридов очень близки друг к другу. Если аналогичное явление имеет место и в случае лития, то отношение мольно-долевых концентраций ионов K^+ и Li^+ в прикатодном слое должно очень мало меняться с плотностью тока, т. е.

$$i_1 = \frac{i}{1 + C\frac{D_{K_2^+}}{D_{Li_2^+}}}.$$

Подставляя это значение i в уравнение для катодного потенциала, находим искомую зависимость:

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{F}\ln\left\{\frac{F\left(D_{Li_2^+} + CD_{K_2^+}\right)[Li^+]}{\delta\cdot i} - 2\frac{D_{Li_2^+}}{D_{Li^+}}\right\}.$$

логичное уравнение получается и в том случае, когда величина ка-ого потенциала выражается через концентрацию ионов калия

$$\varphi = \mathrm{const}' + \frac{RT}{F}\ln\left\{\frac{F\,(D_{K_2^+} + C'D_{Li^+})\,[K^+]}{\delta i} - 2\,\frac{D_{K_2^+}}{D_{K^+}}\right\}.$$

Из найденных уравнений следует, что при $i \ll \frac{E}{2\delta}\left(D_{Li^+} + CD_{K_2^+}\frac{D_{Li^+}}{D_{Li_2^+}}\right)$

$i \ll \frac{F}{2\delta}\left(D_{K^+} + C'D_{Li_2^+}\frac{D_{K^+}}{D_{K_2^+}}\right)$ отношением констант диффузии субио- щелочных металлов в подлогарифмических выражениях как слагае-м можно без большой ошибки пренебречь. Такая зависимость дейст-ельно наблюдается на опыте при $i < 0{,}002$ А/см².

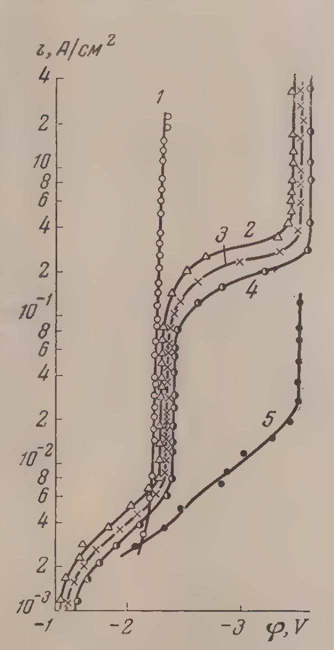


Рис. 3. Поляризация молибденового катода в хлоридных расплавах, содержащих: *1* — 7,25; *3* — 1,9 и *5* — 0,1 вес. % $BeCl_2$ при 500°. Кривые *2* и *4* сняты при 600 и 400° в расплаве, содержащем 1,9 вес.% $BeCl_2$

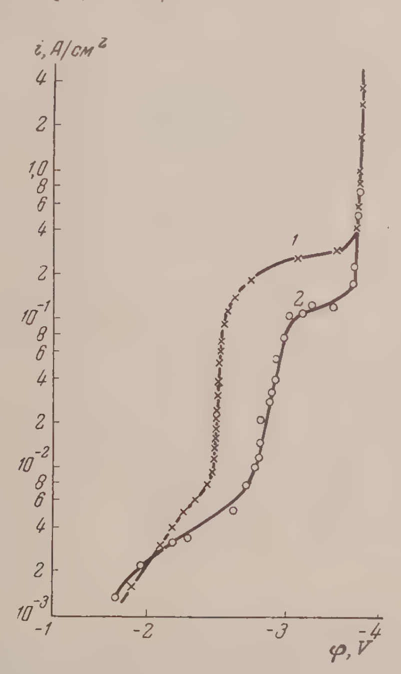


Рис. 4. Влияние ионов фтора на поляризацию молибденового катода в расплаве, содержащем 1,9 вес. % $BeCl_2$: *1* — без добавки фторида калия; *2* —добавлен KF из расчета 4F^- на Be^{2+}

С повышением плотности тока, i, первый член в выражении под лога-ифмом уменьшается и, в конце концов, становится соизмеримым со вто-ым. Катодный потенциал при этом должен возрастать с плотностью тока се быстрее и быстрее по мере того, как разность между ними прибли-ается к нулю. Этот вывод находится также в полном соответствии с опы-ом. В ходе поляризационных кривых наблюдается резкий излом: потен-иал катода перестает практически меняться с дальнейшим увеличением лотности тока, когда он достигает величины, при которой на катоде на-инают выделяться щелочные металлы (в нашем случае сплав лития с ка-ием).

Как и следовало ожидать, добавки к расплаву относительно небо: ших количеств фторидов (замена до 10% KCl на KF) не оказывали зам: ного влияния ни на остаточные токи перезаряда ионов щелочных мет: лов, ни на потенциал их выделения. Очевидно это связано с тем, что в р: плавах катионы щелочных металлов не дают прочных комплексов с ан: нами.

Электролиз расплавленных хлоридов щелочных металлов, содер: щих даже 0,18 вес.% $ThCl_4$ (0,0133 мол.% Th^{4+}) [1], сопровождается таточными токами, которые уже при потенциале катода около —1 V носительно хлорного электрода достигают величины порядка 10^{-2} A/ и более чем в 10 раз превышают остаточный ток перезаряда ионов щел: ных металлов (при этом потенциале он ниже 10^{-3} A/*см*²). Это свидете: ствует о более легкой восстановимости ионов Th^{4+} до низшей валентнос по сравнению с ионами щелочных металлов.

П о л я р и з а ц и я м о л и б д е н о в о г о к а т о д а в р: п л а в л е н н о й э в т е к т и ч е с к о й с м е с и х л о р и д о в л т и я и к а л и я с д о б а в к о й х л о р и д а и л и ф т о р и б е р и л л и я. Нами была измерена поляризация молибденового като в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия с добавк 0,1; 1,9 и 7,25 вес.%. $BeCl_2$ (мольная доля Be^{2+} в расплаве была рав: соответственно, $3{,}5 \cdot 10^{-4}$; $6{,}6 \cdot 10^{-3}$ и $2{,}5 \cdot 10^{-2}$). В расплавах, содержащ 1,9 вес.% $BeCl_2$ поляризационные кривые сняты при 400, 500 и 600° Остальные опыты проведены при 500° С. На рис. 3 приведены результа: измерений поляризации в хлоридных расплавах.

Как видно, выделение бериллия на молибденовом катоде сопрово: дается остаточным током, величина которого в несколько раз меньш чем в случае тория, и почти совпадает с величиной остаточного ток наблюдаемого при электролизе расплава чистой эвтектической смеси хл ридов лития и калия. Это говорит о том, что перезаряд ионов Be^{2+} до B играет относительно небольшую роль и не сказывается на остаточном ток который связан, в основном, с восстановлением ионов щелочных метал: до субионов. Показательны в этом отношении опыты, в которых распл: перед измерениями поляризации подвергали электролизу с растворим: бериллиевым анодом. Несмотря на то, что за время этих опытов мож: было бы ожидать установления равновесия

$$Be + Be^{2+}\ (\text{расплав}) = 2Be^{+}\ (\text{расплав}),$$

остаточные токи практически не менялись.

Металл начинает осаждаться тогда, когда потенциал катода достига величины равновесного потенциала бериллия в расплаве данного соста: при температуре опыта. Дальнейшее повышение силы тока электроли: возможно теперь за счет разряда ионов Be^{2+} до металла. Остаточный то: достигнув определенной величины, возрастающей с повышением темп ратуры и понижением концентраций бериллия в электролите, долж: оставаться при этом почти неизменным, так как выделение металла сопр вождается незначительной поляризацией.

Наличие остаточного тока приводит к снижению катодного выхо: бериллия по току в тех электролизерах, где субионы щелочных метал: окисляются на аноде или на поверхности электролита. Величину выхо: по току можно выразить уравнением:

$$\eta = 1 - \frac{i}{i_{\text{ост}}},$$

где i — сила тока электролиза и $i_{\text{ост}}$— остаточный ток. В остаточный т наряду с перезарядом ионов Li^{+} и K^{+} до Li^{+}_{2} и K^{+}_{2}, возможно, также вх: дит разряд их до щелочных металлов, растворяющихся в бериллии. Ест ственно, что их содержание в катодном осадке должно быть очень ни

ем потому, что потенциал катода значительно (примерно на 1,1 V) положительнее потенциала выделения щелочных металлов.

Из опытных данных как будто бы можно сделать вывод о том, что осаждение бериллия происходит без заметной поляризации, поскольку катодный потенциал мало меняется в широких пределах номинальных плотностей тока, рассчитанных на геометрическую поверхность основного молибденового катода, особенно, в расплавах с высокой концентрацией $BeCl_2$. Однако такой вывод не согласуется с воззрениями на структуру расплавленных смесей хлоридов щелочных металлов и хлорида бериллия как на ионные расплавы, содержащие малоподвижные комплексные ионы типа $BeCl_4^{2-}$. При электролизе таких расплавов следовало бы ожидать на катоде концентрационную поляризацию, вызываемую обеднением прикатодного слоя электролита ионами бериллия, причем катодный потенциал менялся бы с плотностью тока, i, согласно уравнению:

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln \left\{ \frac{2FD_{Be^{2+}}[Be^{2+}]}{\delta i} - 1 \right\},$$

где $[Be^{2+}]$ — мольно-долевая концентрация и $D_{Be^{2+}}$ — коэффициент диффузии ионов Be^{2+} в расплаве, а δ — толщина диффузионного слоя.

В области низких плотностей тока, где $i \gg \frac{2FD_{Be^{2+}}[Be^{2+}]}{\delta}$, потенциал катода должен бы линейно расти с логарифмом плотности тока:

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{2F} \lg i.$$

Если бы отложенные нами на графике номинальные величины i (рассчитанные на геометрическую поверхность молибденового катода) отвечали действительным, то при 400, 500 и 600° С поляризационные кривые имели бы наклоны, равные соответственно, 0,067; 0,077 и 0,087 V. В действительности же эти наклоны на графике получаются меньше: 0,01; 0,012 и 0,15 V при 400, 500 и 600°С. Это свидетельствует о том, что при выделении кристаллического осадка бериллия активная поверхность катода, на которой разряжаются ионы Be^{2+}, меняется, и номинальная величина плотности тока уже не отвечает действительности. Как показывают опыты, она становится явно завышенной.

Известно [8, 9], что при электролизе водных растворов плотность тока, рассчитанная на растущую (активную) поверхность кристаллических катодных осадков металлов, остается постоянной. Изменение силы тока вызывает соответствующее изменение активной поверхности катодного осадка и притом такое, что истинная плотность тока сохраняется неизменной. По-видимому, аналогичная тенденция имеется и у катодных осадков металлов, выделяемых из расплавленных солевых электролитов: истинная плотность тока отстает в своем росте от силы тока электролиза и тем больше, чем выше концентрация бериллия в электролите.

Когда истинная плотность тока приближается по своей величине к значению $\frac{2F}{\delta} D_{Be^{2+}} [Be^{2+}]$, катодный потенциал начинает все быстрее и быстрее возрастать с увеличением силы тока электролиза, пока на катоде не появятся щелочные металлы. При совместном выделении бериллия и щелочных металлов потенциал катода практически не меняется с силой тока электролиза.

Опыты показывают, что предельная сила тока электролиза (номинальная плотность тока), при которой на катоде начинается одновременное выделение щелочных металлов, очень быстро растет с концентрацией бериллия в электролите. В расплаве, содержащем 0,1 вес % $BeCl_2$ на поляризационной кривой, снятой при 500° С, отсутствует участок, который отвечал бы выделению кристаллического осадка бериллия. Когда концен-

трация хлорида повышается примерно в 20 раз (до 1,9 вес.% $BeCl_2$) появляется отчетливо выраженный участок, соответствующий осаждению металла. Он простирается в довольно широком интервале номинальных плотностей тока (10^{-3} — 10^{-2} А/*см*^{2}). Дальнейшее увеличение концентрации бериллия сопровождается еще большим повышением предельного тока: в расплаве, содержащем 7,25 вес.% $BeCl_2$, мы вообще не достигли его, дойдя до номинальной плотности в 2,5 А/*см*^{2}. Такая зависимость предельного тока разряда ионов Be^{2+} от их концентрации является следствием, с одной стороны, все большего отставания роста истинной плотности тока от силы тока электролиза за счет развития активной поверхности катодного осадка металла, с другой стороны, — прямой пропорциональности между истинной предельной плотностью тока и мольно-долевой концентрацией бериллия в расплаве.

Двухзарядные ионы бериллия малого радиуса имеют высокий ионный потенциал ($e/r = 5,88$), который значительно превышает ионные потенциалы Li ($e/r = 1,28$) и K^+ ($e/r = 0,77$). Поэтому он является комплексообразователем и в смешанных расплавах, содержащих катионы щелочных металлов, находится в виде комплексных анионов типа BeX_4^{2-}. В силу большего ионного потенциала F^- ($e/r = 0,77$) по сравнению с Cl^- ($e/r = 0,55$), в смешанных фторидно-хлоридных расплавах фтор должен замещать хлор в этих анионах. Представляло интерес выяснить, какое влияние оказывает эта замена на разряд ионов бериллия на катоде. С этой целью при 500° С были сняты поляризационные кривые на молибденовом катоде в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия, содержащей 1,9 вес.% $BeCl_2$ без добавки и с добавкой фторида калия из расчета $4F^-$: Be^{2+}. Кривые приведены на рис. 4.

Как видно, введение в расплав ионов фтора не оказывает существенного влияния на остаточный ток, что и следовало ожидать, поскольку он обусловлен, в основном, перезарядом ионов щелочных металлов, которые не дают прочных комплексных ионов с анионами. То же самое мы наблюдаем и при больших силах тока, когда идет одновременный разряд ионов бериллия и щелочных металлов, и потенциал катода определяется выделением последних. Сильное влияние ионов фтора проявляется на том участке поляризационной кривой, который соответствует разряду ионов Be^{2+} с образованием кристаллического осадка металла.

Прежде всего, потенциал выделения металла значительно смещается в отрицательную сторону (примерно на 0,3 V по сравнению с хлоридным расплавом той же концентрации). Это говорит о том, что в комплексных ионах связь между Be^{2+} и F^- значительно прочнее, чем между Be^{2+} и Cl^-. Интересно отметить, что в аналогичных опытах с торием мы наблюдали меньшее смещение потенциала. Объясняется это, очевидно, тем, что энергии связи Th^{4+} с Cl^- и с F^- в комплексных ионах не так сильно различаются, как в случае бериллия, так как ионный потенциал Th^{4+} ($e/r = 3,85$) меньше, чем у Be^{2+}.

Далее, ионы фтора существенно (примерно в 1,5 раза) снижают предельный ток разряда ионов бериллия и увеличивают наклон поляризационной кривой, построенной относительно логарифма номинальных значений плотности тока. Это свидетельствует об уменьшении коэффициента диффузии бериллия в электролите. Весьма вероятно, что фторидные комплексы включают большее число ионов, чем хлоридные.

Наши исследования катодных процессов при электролизе расплавов хлоридов щелочных металлов с добавками хлоридов или фторидов тория и бериллия не подтверждают мнения ряда авторов [10, 11], что из такого рода расплавов на катоде первоначально выделяются щелочные металлы, которые уже затем химически восстанавливают другие компоненты электролита. В действительности же осаждение более электроположительных металлов происходит в результате непосредственного разряда их ионов при потенциалах катода, когда выделение щелочных металлов

рмодинамически невозможно. Наряду с этим идет восстановление ионов елочных металлов до субионов, а также возможен разряд их за счет бразования сплава с осаждаемым металлом. При этом концентрация убионов в прикатодном слое электролита и концентрация щелочных еталлов в катодном осадке металла определяются величиной катодного отенциала (содержание щелочных металлов в катодном осадке зависит акже от способности данного металла образовывать с ними соединения ли твердые или жидкие растворы).

Выводы

1. Изучена поляризация молибденового катода при 400, 500 и 600 °С расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия, содержа-щей 0,1; 1,9 и 7,25 вес.% $BeCl_2$ или 3,9 вес. % K_2BeF_4 в интервале плот-остей тока от 10^{-3} до 3 А/*см*².

2. Установлено, что при относительно небольших плотностях (ниже 0^{-3} А/*см*²) на катоде идет, в основном, восстановление ионов Li^+ и K^+ о субионов Li^+_2 и K^+_2. Катодный потенциал при этом меняется по закону онцентрационной поляризации. Потенциал осаждения металлического ериллия, в зависимости от концентрации его ионов в расплаве и темпе-атуры, на 1,2—1,4 V положительнее потенциала выделения щелочных еталлов. Истинная плотность тока при образовании осадка металла озрастает медленнее, чем повышается ток электролиза, поэтому пре-ельные диффузионные токи разряда ионов Be^{2+} достигаются при высоких оминальных плотностях тока, рассчитанных на геометрическую поверх-ость молибденового катода.

3. Показано, что введение в расплав ионов фтора в количествах, эк-ивалентных K_2BeF_4, значительно повышает потенциал осаждения на ка-оде металлического бериллия, снижает предельный диффузионный ток азряда его ионов, но не сказывается заметным образом на перезаряде онов щелочных металлов при малых плотностях тока (в области остаточ-ого тока) и на потенциале их выделения при высоких плотностях тока.

Уральский филиал Академии наук СССР
Свердловск

Поступила
20.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Смирнов и Л. Д. Юшина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1285, 11, 1956.
2. М. В. Смирнов, С. Ф. Пальгуев и Л. Е. Ивановский, Ж. физ. химии, 29, 774, 1955.
3. Н. А. Белозерский, Сборник работ по электрохимии расплавленных солей, ГИПХ, вып. 33, 50, 1940.
4. С. Карпачев и С. Ремпель, Ж. физ. химии, 11, 144, 1938.
5. М. В. Смирнов и Л. Е. Ивановский, Ж. физ. химии, 31, 140, 1957.
6. R. Piontelli and G. Sternheim, J. Chem. Phys., 23, 1971, 1955.
7. R. Piontelli, G. Sternheim and M. Francini, J. Chem. Phys., 24, 1113, 1956.
8. К. М. Горбунова и П. Д. Данков, Ж. физ. химии, 23, 616, 1949.
9. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд-во АН СССР, 1950
10. P. Drossbach, Z. Elektrochem., 58, 686, 1954; 59, 512, 1955.
11. J. J. Andrieux, Chimie et industrie, 27, 411, 1932; Rev. metallurgie, 45, 49, 1949; 14-me Congrés chim. ind., Paris, 1954.

CATHODIC PROCESSES IN THE DEPOSITION OF BERYLLIUM FROM MOLTEN ELECTROLYTES

M. V. Smirnov **and** ***L. E. Ivanovskii*** *(Sverdlovsk)*

S u m m a r y

A study has been made of the polarization of the molybdenum cathode at 400, 5 and 600° C in a molten eutectic of lithium and potassium chlorides containing 0.1, 1.9 a 7.25% by weight $BeCl_2$ or 3.9% by weight K_2BeF_4, the current densities ranging from 1(to 3 A/*cm*^{2}.

It has been found that at relatively low densities (below 10^{-3} A/*cm*^{2}) mainly the reduct of Li^+ and K^+ ions to the Li^{2+} and K^{2+} subions takes place, the cathodic potential cha ging in conformity with the law of concentration polarization. The deposition potent of metallic beryllium, depending upon the concentration of its ions in the melt and t temperature, is by 1.2—1.4V more positive than the deposition potential of the alkali metals. The true current density increases slower during the deposition process than t electrolysis current, owing to which limiting diffusion currents of Be^{++} ionic dischar are attained at high apparent current densities referred to the geometrical surface the molybdenum cathode.

The introduction of fluorine ions in the melt in amounts equivalent to K_2BeF_4 co siderably increases the deposition potential of metallic beryllium on the cathode a lowers the limiting diffusion current of discharge of its ions, but has no significant effe on the overcharge of the alkaline metals at low current densities (in the region of residu current) nor on their deposition potential at high current densities.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 9

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКОГО НИТРОБЕНЗОЛА

А. Е. Луцкий и А. Н. Панова

Данные Реньо [1] и Мазура [2] свидетельствовали о наличии минимума еплоемкости C_p нитробензола при ~10° С. При измерении C_p жидкого итробензола в более широком интервале температур на кривой C_p— t ыли обнаружены минимум при~60° С [3] и горизонтальная площадка ежду 110—120° С [4]. Последние аномалии в изменении C_p с t связывали наличием комплексов молекул нитробензола, его склонностью к ассо-иации. Однако специально проведенные исследования установили линей-ое изменение его теплоемкости как в интервале 5—25° С [5], так и в ин-ервале 30—80° [6]. Из линейности изменения C_p с t был сделан противо-оложный вывод, а именно: о нормальности жидкого нитробензола [6].

В связи с анализом данных для C_p нитрофенолов были измерены зна-ения истинной теплоемкости жидкого нитробензола в интервале 60—40° С. Нитробензол подвергался тщательной очистке повторной разгон-кой в вакууме и вымораживанием. Измерение C_p производилось абсолют-ым методом охлаждения [7, 8]. Наблюдающиеся при этом методе неточ-юсти были устранены в наших определениях тем, что диапазон охлаж-ения (~1,5°) был меньше разности начальной температуры образца и рубашки θ (4—5°); скорость теплового потока $d\theta/d\tau$, благодаря высокому вакууму (10^{-6} *мм* рт. ст.) между образцом и рубашкой и большого коэффи-циента отражения последних, была резко снижена (0,05°/мин.); коэффи-циент теплопередачи α' определялся в каждом опыте. Теплоемкость ве-щества рассчитывалась по формуле:

$$C_p = \frac{\alpha' \Delta\tau}{I} - C_{p,\text{к}}. \qquad (1)$$

При этом α' определялось из уравнения:

$$\alpha' = \frac{d\theta}{d\tau\left[\left(\frac{T_\text{р}}{100}\right)^4 - \left(\frac{\theta}{100}\right)^4\right]}, \qquad (2)$$

а

$$I = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{\left[\left(\frac{T}{100}\right)^4 - \left(\frac{\theta}{100}\right)^4\right]} = \frac{2{,}5\cdot 2{,}303}{\left(\frac{\theta}{100}\right)^3}\left[\lg\left(\frac{T_2-\theta}{T_2+\theta}\right) - \lg\left(\frac{T_1-\theta}{T_1+\theta}\right)\right], \qquad (3)$$

где $T_\text{р}$ — равновесная температура образца; dT — понижение температуры за отрезок времени $d\tau$. Теплоемкость пустого калориметра $C_{p,\text{к}}$ определялась по воде и по толуолу от 52 до 96° С и составляла соответственно в среднем 2,63 и 2,66 *кал*. Рассчитанная относительная вероятная ошибка измерения составляла ±0,7% *. Результаты измерения C_p нитробензола при разных температурах приведены в табл. 1 и на рисунке, где они сопоставлены со значениями C_p других авторов.

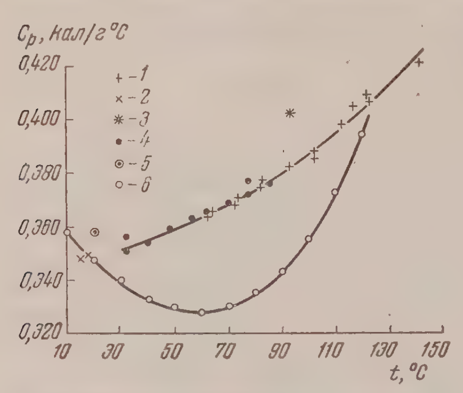
---

* Измерения были произведены на установке, собранной с участием И. А. Сидорова, которому, пользуясь случаем, выражаем свою признательность.

Полученные значения C_p резко расходятся с данными Шульце [3] подтверждают отсутствие минимума при $\sim 60°$ С. В пределах ошиб измерения отсутствует и площадка в интервале 110—120° С. Наши да ные в интервале 60—80° С совпадают с данными Виллиамса и Даниел са [6]. Полученные ими значения для температур ниже 60° С удовлет рительно ложатся на продолжении нашей кривой для $C_p - t$. Как оказ лось, зависимость C_p от t жи кого нитробензола вовсе не явл ется линейной. Кривая нескольк выпукла к оси t и аналитическ зависимость C_p от t нитробензол может быть выражена формулой

$$C_p = 0{,}349 + 0{,}0_4 106t + 0{,}0_5 382t$$ (

Рассчитанные по этой формуле зна чения C_p в интервале 20—130° (0,375 *кал*/°С) и 20—197° С (0,40 *кал*/°С) близки к данным В. Я. Кур батова [4] (соответственно 0,383 0,402 *кал*/°С).



Теплоемкость нитробензола: *1* — наши данные; *2* — [1]; *3* — [10]; *4* — [6]; *5* — [9]; *6* — [3]

Нелинейное изменение C_p с многие авторы [6, 11] считаю характерным признаком ассоциа ции молекул в жидкостях. Однак нитробензол, как показывают многочисленные другие его свойства, вовс не является ассоциированной жидкостью. Действительно, данные криоско пических измерений [12], спектров комбинационного рассеяния [13] и ди электрической проницаемости [14], как и подчинение значений самих разнообразных физических его свойств (поверхностного натяжения, вяз кости, температуры кипения и др.) тем же закономерностям, что и прочие нормальные жидкости [15], свидетельствуют об отсутствии у жидкого нитробензола устойчивых, перемещающихся, как целое, комплексов молекул. Нормальность жидкого нитробензола доказывает и совпадение значений его $M(C_p - C_v) = T\alpha^2 v/\beta$ (табл. 2) со значениями для других неассоциированных жидкостей (бензола, хлорбензола, толуола и др.) (α и β — коэффициенты расширения и изотермического сжатия, v — молярный объем).

Таблица 1

C_p жидкого нитробензола

t, °С	C_p, *кал*/°С	t, °С	C_p, *кал*/°С
62,5	0,366	102,0	0,387
63,5	0,365	112,0	0,399
72,5	0,368	116,0	0,405
73,0	0,370	116,0	0,406
82,0	0,375	122,0	0,408
82,0	0,376	122,0	0,409
92,5	0,382	141,5	0,421
102,0	0,386		

Очевидно, нелинейный характер зависимости C_p от t вовсе не является однозначным критерием ассоциации молекул. Это следует и из того, что нелинейная связь между C_p и t обнаружена и у таких нормальных жидкостей как бензол, ртуть, кетоны и другие и, наоборот, линейная — у ассоциированной муравьиной кислоты [4]. Действительно, поскольку у нормальных жидкостей

$$C_p = \frac{T\alpha^2 v}{\beta} + C_{вн} + C_{тр+рот} \quad (5)$$

($C_{вн}$ — внутренняя колебательная и вращательная теплоемкости, $C_{тр+рот}$ — трансляционная и ротационная теплоемкости молекул), характер зависи-

Таблица 2 [16]

Значения $M(C_p - C_v)$ жидкого нитробензола

t, °C	$\alpha \cdot 10^6$	$\beta \cdot 10^6$	v, $см^3$	MC_p, кал/моль °C	$M(C_p - C_v)$, кал/моль °C
20	823	49	102,2	43,06	10,02
30	831	52	103,0	43,31	10,03
40	841	55	103,9	43,68	10,13
50	850	55	104,8	44,05	10,76

мости C_p от t определяется наложением двух противоположных явлений — роста с t первых двух членов и снижения третьего. Как показывают многочисленные экспериментальные и расчетные данные для самих разнообразных веществ в жидком состоянии [17, 18], все три члена в (5) не изменяются линейно с t. В результате линейное изменение C_p с t может наблюдаться в достаточно широком интервале температур лишь в результате случайного взаимного наложения изменений различных членов в (5). У ассоциированных веществ изменение C_p с t связано с наложением еще одного, сложно изменяющегося с температурой эффекта, а именно: затраты тепла на разрушение комплексов [17]. Естественно, линейный характер изменения C_p с t может встречаться у такого рода веществ еще реже, чем у нормальных жидкостей.

Выводы

1. Приведены результаты измерения истинной теплоемкости нитробензола в интервале 60—140° С.

2. Установлено, что у жидкого нитробензола C_p не изменяется линейно с t и что на кривой $C_p - t$ отсутствует площадка между 110—120° С и минимум при ~60° С.

3. Нелинейность изменения C_p с t вовсе не свидетельствует об образовании комплексов между молекулами.

Политехнический институт им. В. И. Ленина
Харьков

Поступила
20.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Regnault, Pogg. Ann. phys. Chem., 62, 50, 1844.
2. Mazur, Nature, 126, 993, 1930, 127, 741, 893, 1931.
3. A. Schulze, Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 14, 264, 1912.
4. В. Я. Курбатов, О теплоемкости жидкостей. Изв. Петрогр. технол. ин-та, 24, 1, 1917.
5. G. Parks, S. Todd, J. Chem. Phys., 2, 440, 1934.
6. J. Williams, F. Daniels, J. Amer. Chem. Soc., 46, 903, 1924.
7. В. А. Холлер, Вестн. Моск. ун-та, № 6, 95, 1948.
8. А. П. Панова, Водородная связь и теплоемкость некоторых замещенных бензола в жидком состоянии, Диссертация, гл. II (Б-ка Харьков. политехн. ин-та), 1958.
9. В. Тимофеев. О теплоте образования неводных растворов, известия Киевского политехнического ин-та, Киев, 1904, стр. 60.
10. Schlamp, по Landolt-Bernstein, Phys.-chem. Tabellen, Hauptb. 1267.
11. S. Smiles, Chemische Konstitution u. physikalische Eigenschaften, Leipzig, 1914, стр. 135; ОНТИ, I, 1935, стр. 306.
12. W. Turner, Molecular Association, London, 1925, стр. 146.
13. S. Leitman, S. Ukholin, J. Chem. Phys., 2, 825, 1934.
14. G. Oster, J. Kirkwood, J. Chem. Phys., 11, 175, 1943; E. Cowley, J. Chem. Soc., 3557, 1952.
15. А. Е. Луцкий, Ж. физ. химии, 29, 983, 1162, 1955; 30, 396, 1956; 31, 377, 1957; Ж. общ. химии, 24, 440, 1954; 26, 2299, 1956.
16. Справочник физ. хим. и технол. вел., V, изд. Советская энциклопедия, М., 160, 178, 1930.

17. A. Eucken, Z. Elektrochem., 52, 255, 1948; L. Staveley, K. Kart
W. Tupman, Trans. Faraday Soc., Disc., №. 15, 130, 1953; И. Н. Годнев
М. С. Савогина, Докл. АН СССР, 98, 983, 1954.
18. И. Н. Годнев и А. С. Свердлин, Ж. физ. химии, 24,670, 1950; И. Н. Год
нев, А. С. Свердлин и М. С. Савогина, Ж. физ. химии, 24, 807, 1950
D. Whiffen, J. Chem. Soc., 1956, 1350.

THE HEAT CAPACITY OF LIQUID NITROBENZENE

A. E. Lutskiĭ* and *A. N. Panova* *(Kharkov)

Summary

Data on the true heat capacity (C_p) of liquid nitrobenzene over the temperature rang 60—140° C bear evidence of the absence of a minimum at 60° C, of the absence of a levelling off between 110 and 120° and of the absence of a linear relationship between the C_p and t. Over a wide temperature range the C_p of liquid nitrobenzene obeys the equation

$$C_p = 0.349 + 0.0_4100\, t + 0.0_5382\, t^2.$$

The non-linearity of change in C_p with t can not serve as a criterion for the presence of molecular complexes in the liquid

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ ТЕЛ И ПОРОШКОВ МЕТОДОМ ИСТЕЧЕНИЯ РАЗРЕЖЕННОГО ГАЗА

С. Г. Энтелис, М. А. Цикулин, Л. В. Волков и Н. М. Чирков

Как было показано в работах Б. В. Дерягина и сотрудников [1, 2], удельная поверхность пористых тел и порошков может быть измерена методом истечения газа через пористый образец в кнудсеновской области давлений.

Этот метод выгодно отличается от широко применяемых адсорбционных методов простотой и доступностью необходимой аппаратуры и быстротой измерений.

В работе Б. В. Дерягина, Р. Фридлянд и В. Крыловой [2] их данные сравниваются со значениями удельной поверхности тех же образцов, полученными методами адсорбции азота, красок и др. Из сравнения видно, что в тех случаях, когда пористое тело не имеет большого количества тупиковых пор, метод, предложенный авторами, дает результаты, удовлетворительно совпадающие с данными, полученными наиболее точными из известных методов. Даже при пользовании современными адсорбционными методами значения удельной поверхности одного и того же образца часто отличается на 20—25% и более в зависимости от применявшейся методики [3].

Б. В. Дерягин [1] показал, что при истечении газа через пористую мембрану в кнудсеновской области давлений справедливо уравнение:

$$Q = k\frac{dp}{dx} \approx k\frac{\Delta p}{\Delta x}, \tag{1}$$

где Q — число молей газа, протекающих через 1 *см*^{2} пористой мембраны в 1 сек; Δp — разность давлений по обе стороны мембраны в *дн/см*^{2}, Δx — толщина мембраны в *см*; k — коэффициент фильтрации

$$k = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{\delta^2}{s_0}\,\frac{1}{\sqrt{MRT}}, \tag{2}$$

где δ — пористость образца — объем пор в 1 *см*^{3} образца; s_0 — удельная поверхность в *см*^{2} на *см*^{3} пористого образца; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура газа; M — молекулярный вес газа. Все величины в уравнениях (1) и (2) могут быть найдены прямыми измерениями.

Интересно отметить, что такое же выражение для k можно получить, применяя к пористому телу расчет потока разреженного газа в цилиндрической трубе при небольших градиентах давления [4], если считать, что все поры тела имеют форму цилиндров. В указанной работе дается вывод формулы для потока газа через цилиндрическую трубу при условии, что число соударений молекул со стенкой много больше, чем число соударений молекул между собой (кнудсеновская область давлений). Формула имеет вид для моля газа):

$$Q - \frac{4r^3}{3}\sqrt{\frac{2\pi}{MRT}}\,\frac{\Delta p}{\Delta x},$$

где r — радиус трубы.

Рассматривая пористую мембрану и считая все поры цилиндрами с радиусом r, получим поток газа:

$$Q = \frac{4r^3}{3}\sqrt{\frac{2\pi}{MRT}}\,\frac{\Delta p}{\Delta x}\,N,$$

где N — число пор на $см^2$ мембраны. Вводя пористость δ как объем п
в 1 $см^3$ мембраны, получим:

$$N = \frac{\delta V}{\pi r^2 \Delta x s} = \frac{\delta}{\pi r^2},$$

где s — площадь мембраны. Вводя также величину s_0 как поверхност
в 1 $см^3$ мембраны, легко получить:

$$r = \frac{2\delta}{s_0}. \qquad (3$$

Тогда для Q получим:

$$Q = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{\delta^2}{s_0}\frac{1}{\sqrt{MRT}}\frac{\Delta p}{\Delta x}.$$

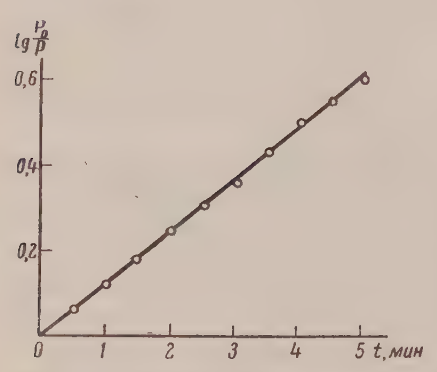


Рис. 1. График для вычисления удельной поверхности образца пористого фарфора «Свеча Чемберлена», $\delta = 0{,}41$; $s_0 = 3{,}95$ $см^2/см^3$

Рис. 2. График для вычисления удельной поверхности образца березового угля (боковой срез); $\delta = 0{,}56$, $s_m = 328$ $м^2/см^3$

Недостатком методики, предложенной Б. В. Дерягиным, Фридлянд и В. Крыловой, является необходимость раздельного измерения потока газа Q и разности давлений Δp. Не очень точные измерения величины Q при помощи реометра вносят в результат нежелательные погрешности.

Для измерения удельной поверхности ряда пористых тел и порошков мы пользовались методикой, основанной на теории Б. В. Дерягина, но несколько отличающейся от его методики с сотрудниками и свободной от недостатков последней.

По нашей методике удельная поверхность пористого тела определялась из скорости изменения давления в сосуде с известным объемом при откачке из него газа через исследуемый образец.

Рассмотрим как в этом случае будет меняться со временем перепад давлений на пористой мембране при кнудсеновском истечении газа через нее.

Заменяя в формуле (1) $k/\Delta x$ на k' и полагая, что давление с одной стороны мембраны близко к нулю, так что $\Delta p \cong p$, получим для скорости откачки следующее выражение:

$$-\frac{dq}{dt} - Q = k'p, \qquad (4)$$

где q — число молей газа, проходящегося через $см^2$ мембраны. Количество газа:

$$q = \frac{pV}{sRT}, \qquad (5)$$

где s — площадь мембраны и V — объем сосуда, из которого происходит истечение газа.

Подставляя значение q из (5) в формулу (4), получим:

$$-\frac{dp}{dt} = \varkappa_0 p, \qquad (6)$$

$$\varkappa_0 = \frac{k'sRT}{V} = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{\delta^2}{s_0}\sqrt{\frac{RT}{M}}\,\frac{s}{V\Delta x}. \tag{7}$$

Интенгрируя уравнение (6), получим ($p = p_0$ при $t = 0$)

$$\lg\frac{p_0}{p} = \varkappa t \tag{8}$$

где

$$\varkappa = \frac{\varkappa_0}{2,3} = 1,57\cdot10^8\,\frac{\sqrt{T}\,s\delta^2}{\Delta x V s_0}, \tag{9}$$

при $M = 29$ *г/моль* для воздуха.

Зная изменение давления со временем, мы можем построить график в координатах $\lg\frac{P_0}{P} - t$. Тогда наклон прямолинейной части графика равен коэффициенту $\varkappa$ в уравнении (8), зная который, можно найти s_0 по уравнению (9), где все величины находятся прямыми измерениями.

На рис. 1 представлены данные, полученные на одном из пористых образцов (пористый фарфор). Здесь прямая выходит из начала координат, что указывает на то, что кнудсеновская область давлений достигается с самого начала. Такая же прямая получена для образца березового угля (рис. 2). Если же в начале опыта давление не достигло кнудсеновской области, то линейная зависимость еще не имеет места, однако по мере откачки давление падает и достигает кнудсеновской области. Тогда кривая на графике, начиная с некоторого момента, переходит в прямую, и $\varkappa$ — есть наклон прямой, получившейся в конце опыта. Например, в случае одного из крупнозернистых порошков получен такой график (рис. 3). Таким образом, достижение необходимой нам кнудсеновской области давлений происходит автоматически.

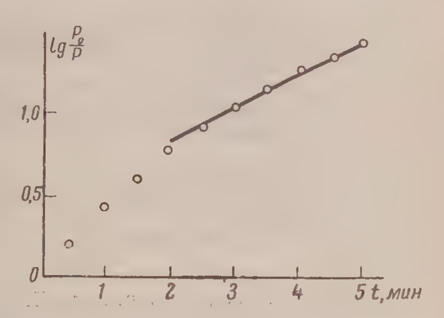


Рис. 3. График для вычисления удельной поверхности образца порошка тетранитропентаэритрита (ТЭН); $\delta = 0,45$; $s_0 = 590$ *см²/см³*

Экспериментальная часть

Измерение удельной поверхности производилось на установке, изображенной на рис. 4. Мембрана *1*, изготовленная из изучаемого пористого материала, помещалась в специальный шлиф *2*. Сосуд *3* наполнялся сухим воздухом до давления P_0 и откачивался мощным форвакуумным насосом через изучаемую мембрану. Вакуум за мембраной контролировался вакуумметром *4*. Падение давления на мембране измерялось масляным манометром *5*.

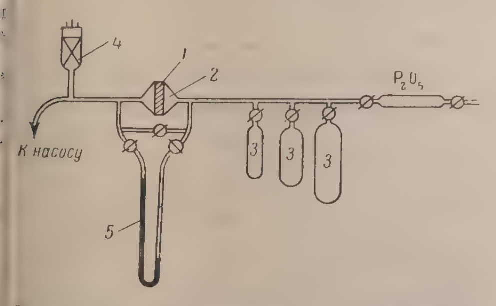


Рис. 4. Схема установки для измерения удельной поверхности пористых материалов

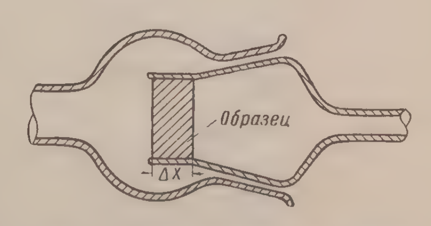


Рис. 5. Чертеж шлифа для закрепления образцов пористых материалов

Нами была измерена удельная поверхность ряда пористых тел и порошков. Образцы из пористых материалов готовили в виде цилиндриков разной высоты и диаметра и помещали в специальный шлиф, изображенный на рис. 5. Помещенный в шлиф

образец заливали по периметру пицеином. Пользование шлифом облегчает креплен образцов и их смену. Порошкообразные материалы помещали в стеклянный патр с сеткой на дне.

При исследовании материалов с различными s_0 для получения разумных врем опыта необходимо изменять параметры s, Δx и V. В наших опытах при переходе крупнозернистых порошков к мелкопористым материалам Δx изменялось от 19 м для порошков до 1 *мм* для мелкопористых материалов, а V соответственно от 1290 с до 58 *см*³. При этом время опыта находилось в пределах 10—20 мин. Для вычислени s_0 по формуле (9) необходимо знание пористости материала δ, т. е. отношение объем пор к объему тела. Пористость образцов определяли следующим образом. Образ откачивали с прогревом для удаления адсорбированной воды и взвешивали, зат откачивали вновь для удаления воздуха из пор и заливали дистиллированной водо

Таблица 1

Материал	δ	s_0, *м²/см³*	$\bar{r}\cdot10^5$ *см*
Пористое стекло (шотт № 4 (Иена))	0,34	1,79	3,8
Пористое стекло (шотт № 3 (Дружная Горка))	0,30	1,69	3,5
Пористый фарфор (свеча Чемберлена)	0,41	3,95	2,1
Уголь березовый боковой срез	0,56	328,0	0,034
Алюмосиликат	0,14	0,7	4,0
Каолин			
непрокаленный	0,46	8,5	1,08
прокаленный при 800°	0,47	6,03	1,56
Кварц пористый *	0,25	0,42	11,9
Шамот * обожженный	0,42	0,76	11,0

* Образцы получены в НИИ Стройкерамика.

предварительно обезгаженной откачкой. Насыщенный водой образец снова взвешива ли после того как с его поверхности были удалены видимые капли воды. По разност весов до и после насыщения определялся вес воды в порах образца и их объем. Внеш ний объем образца определяли по разности весов образца с наполненными водой пора ми в воздухе и в воде.

Пористость порошкообразных материалов определяли вычислением по формул

$$\delta = 1 - \frac{\rho_0}{\rho},$$

где ρ_0 — насыпная плотность порошка; ρ — плотность зерен порошка.

В табл. 1 приведены данные по величине удельной поверхности и пористости ряда изученных образцов. В последнем столбце даны значения среднего радиуса пор $\bar{r}$, вычисленные по формуле (3).

Таблица 2

Материал	$\bar{d}$, *см*	δ	s_0, *см²*
Порох НБ	0,02	0,46	830
Тетранитропентаэритрит (тэн)	0,036	0,45	590
	0,025	0,5	680
Гексаген	0,018	0,42	1140
	0,025	0,42	600
Тринитротолуол (ТНТ)	0,025	0,50	900
	0,036	0,47	780
	0,042	0,45	815

По порошкообразным материалам получены следующие данные (табл. 2).

Считая все зерна порошка одинаковыми шариками с диаметром $\bar{d}$, можно вычислить значения

$$\delta = 0{,}39 \quad \text{и} \quad s_0 = \frac{3{,}7}{\bar{d}}. \qquad (10)$$

ти величины получены в предположении, что порошок представляет собой совокупность зерен, уложенных в плотную кубическую упаковку, при этом учитывался объем полостей, образующихся при прилегании зерен порошка к стенкам сосуда.
ак видно из табл. 2, значения δ близки к вычисленной величине $\delta = 0{,}39$, а значения s_0 превышают поверхность, вычисленную по формуле (10) в 7—10 раз. Это указывает на сложную структуру поверхности зерен, тогда как их форма близка к шарообразной.

Выводы

1. Предложен новый метод быстрого определения удельной поверхности пористых тел и порошков, основанный на измерении времени выравнивания давления по обе стороны пористой мембраны. Хотя предложенный метод является видоизменением метода Б. В. Дерягина, он выгодно отличается от него своей простотой.
2. Измерена удельная поверхность ряда пористых тел и порошков.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
27.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Дерягин, Докл. АН СССР, 53, 627, 1946.
2. Б. В. Дерягин, Р. Фридланд и В. И Крылова, Докл. АН СССР, 61, 653, 1948.
3. «Physical Methods in Chemical Analysis», vol. 2, N. Y., 1951, стр. 297.
4. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1944, стр. 460.

DETERMINATION OF THE SPECIFIC SURFACE AREAS OF POROUS BODIES AND OF POWDERS BY THE METHOD OF GASEOUS FLOW UNDER LOW PRESSURE

S. G. Entelis, M. A. Tsikulin, L. V. Volkov and *N. M. Chirkov (Moscow)*

Summary

A new method has been proposed for the quick determination of the specific surface area of porous bodies and powders based on measuring the time of pressure equilibration on both sides of a porous membrane. Although the proposed method is a modification of that of Deryaguin it compares favorably with the latter in its simplicity. With the aid of the method the specific surface areas of a number of porous bodies have been measured.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

РАСЧЕТ ФИЗИЧЕСКОЙ ДОЗЫ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ

II. МОЩНОСТЬ ДОЗЫ ОТ ПЛОСКОГО И ОБЪЕМНОГО ИСТОЧНИКОВ

И. А. Калинин и П. Я. Вертебный

В первой статье [1] приведены способы расчета мощности дозы от точечного источника с учетом поглощения и рассеяния γ-квантов. Показан расчет толщины защиты. Основные формулы номографированы. Такой учет рассеяния достаточно точен для значений μx не более 1—1,5. Номограммы могут быть использованы не только в химической лаборатории, но и в лаборатории экспериментальной биофизики, а также на сельскохозяйственных опытных полях.

Мощность дозы от плоского γ-излучателя

Рассмотрим плоский источник с плотностью активности Q *кю/см*^{2}. Элементарная мощность дозы dD в точке, лежащей вне площадки на высоте h *см*, с учетом поглощения и рассеяния в воздухе равна

$$dD = kQ\,\frac{e^{-\mu\sqrt{h^2+\rho^2}}}{h^2+\rho^2}\,(1+\alpha\mu\sqrt{h^2+\rho^2})\,dS, \qquad (1)$$

где $dS = \rho d\rho\, d\varphi$ — элементарная площадка, остальные обозначения величин см. рис. 1.

Произведя замену переменной по соотношению $u = \mu\sqrt{h^2+\rho^2}$ и интегрируя, получим выражение для мощности дозы от всего плоского излучателя

$$D = kQ\left[\int\limits_{\varphi_1}^{\varphi_2} d\varphi \int\limits_{u_1}^{u_2} \frac{e^{-u}}{u}\,du + \alpha\int\limits_{\varphi_1}^{\varphi_2}(e^{-u_1} - e^{-u_2})\,d\varphi\right]. \qquad (2)$$

Если положить $h = 0$, то формула (2) перейдет в выражение для мощности дозы в точке, лежащей в плоскости излучателя:

$$D = kQ\left[\int\limits_{\varphi_1}^{\varphi_2} d\varphi \int\limits_{\mu\rho_1}^{\mu\rho_2} \frac{e^{-u}}{u}\,du + \alpha\int\limits_{\varphi_1}^{\varphi_2}(e^{-\mu\rho_1} e^{-\mu\rho_2})\,d\varphi\right], \qquad (3)$$

где $\rho_1 = \rho_1(\varphi)$ и $\rho_2 = \rho_2(\varphi)$.

Для круглого плотного источника, когда проекция облучаемой точки P (рис. 2) совпадает с его центром, формула (2) принимает вид:

$$D = 2\pi kQ\,\{[E_j(-\mu\sqrt{h^2+R^2}) - E_j(-\mu h)] + \alpha\,(e^{-\mu h} - (e^{-\mu\sqrt{h^2-R^2}})\}, \qquad (4)$$

где R — радиус круга, $E_i(u)$ — экспоненциальный интеграл, значение которого находится по таблицам [2].

При стремлении радиуса круга к бесконечности ($R \to \infty$) получается выражение для предельного значения мощности дозы

$$D_\infty = 2\pi kQ\,[\alpha e^{-\mu h} - E_i(-\mu h)]. \qquad (5)$$

Величина мощности дозы на краю плоского круглого источника в точке, расположенной на высоте h, равна

$$D = 2\pi kQ\left[\int\limits_0^{\pi/2} d\varphi \int\limits_{\mu h}^{\mu\sqrt{h^2+4R^2\cos^2\varphi}} \frac{e^{-u}}{u}\,du - \alpha\int\limits_0^{\pi/2} e^{-\mu\sqrt{h^2+4R^2\cos^2\varphi}} + \frac{\pi\alpha}{2}\,e^{-\mu h}\right] \qquad (6)$$

На рис. 3 приведена номограмма для определения мощности дозы в точке, расположенной над центром круглого плоского источника на высоте $h = 1$ *м*. Номографирована следующая зависимость

$$D = 3{,}5\cdot 10^4 E_\gamma Q\left[4{,}632 - 0{,}6e^{-10^{-4}\sqrt{10^4+R^2}} + E_i - 10^{-4}\sqrt{10^4 + R^2})\right]. \tag{7}$$

Номограмма состоит из пяти шкал, две из которых расположены на одном носителе, а одна является немой. В отличие от формул плотность активности Q на шкалах выражена в *кю/см*², а радиус круга R — в метрах.

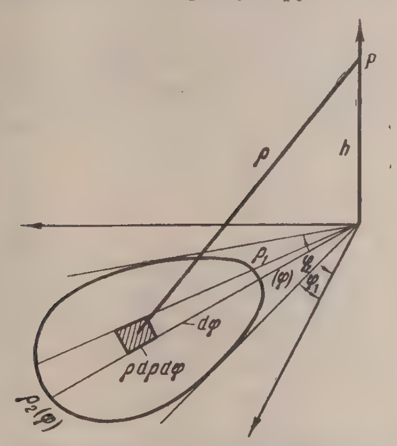


Рис. 1. К выводу общих формул (2) и (3) для мощности дозы от плоского излучателя

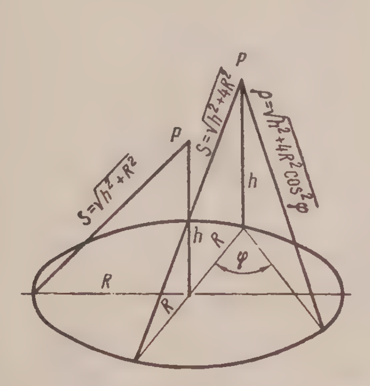


Рис. 2. К выводу формул (4) и (6) для мощности дозы от круглого плоского источника

Как и во всех предыдущих номограммах [1], предполагается, что каждый распад сопровождается испусканием одного γ-кванта с энергией E_γMeV. Однако номограмма позволяет производить определения мощностей доз для любых значений Q и соотношений между числом γ-квантов и числом распадов ν (см. примеры).

Пример 1. Дан круглый диск с $R = 130$ *см*, покрытый равномерно порошкообразным Co^{60} [3], поверхностная концентрация $Q = 2\cdot 10^{-3}$ *кю/м*². Определить мощность дозы на расстоянии 1 *м* от центра диска. Отношение числа γ-квантов к числу распадов $\nu = 2$, а средняя энергия принимается $E_\gamma = 1{,}25$ MeV.

Заданная поверхностная концентрация отсутствует в шкале Q. Поэтому увеличиваем ее в 10^3 раз с тем, чтобы затем результат уменьшить в это же число раз.

Для получения промежуточного ответа соединяем точку 1,25 шкалы E_γ с точкой 1,3 шкалы R. Точку пересечения с немой шкалой соединяем с точкой 2 шкалы Q. На пересечении этой прямой со шкалой D получаем: $D_1 = 3{,}7$ рентген/час.

Окончательный ответ: $D = D_1\nu/10^3 = 0{,}0074$ рентген/час.

Пример 2. При какой поверхностной концентрации хлористого Cs^{137} [4], наносимого равномерно на круглый диск с $R = 150$ *см*, будет создана на расстоянии 1 *м* от его центра доза в 0,4 рентген/час, если $E_\gamma = 0{,}661$ MeV; $\nu = 0{,}92$ [5]?

Соединяем точку 0,661 шкалы E_γ с точкой 1,5 шкалы R. Точку пересечения с немой шкалой соединяем с точкой 0,4 шкалы D. На шкале Q получаем 0,32.

Это — поверхностная концентрация при $\nu = 1$, учитывая заданное значение $\nu = 0{,}92$, получаем $Q = 0{,}32/0{,}92 = 0{,}348$ *к/м*².

На рис. 4 представлена номограмма для расчета мощности дозы в точке, расположенной на краю площадки на высоте $h = 1$ *м*.

Номографирована следующая зависимость, получаемая из формулы (6)

$$D = 1{,}12E_\gamma Q\left(0{,}93 + \int\limits_0^{\pi/2} d\varphi \int\limits_{0{,}01}^{0{,}01\sqrt{1+d^2\cos^2\varphi}} \frac{e^{-u}}{u}\,du - 0{,}6\int\limits_0^{\pi/2} e^{-0{,}01\sqrt{1+d^2\cos^2\varphi}}\,d\varphi\right), \tag{8}$$

где E_γ — в MeV, Q — в *кю/м*², d — диаметр излучателя в метрах.

Номограмма состоит из пяти шкал, две из которых расположены на одном носителе (D и d), а одна шкала — немая.

Пример 3. Дан круглый диск с $d = 10$ *м*, покрытый, как и в примере 1, порошкообразным Co^{60} с поверхностной концентрацией $2\cdot 10^{-3}$ *кю/м*². Определить мощность дозы на краю диска на высоте 1 *м* и сравнить с мощностью дозы над центром.

Соединяем точку 1,25 шкалы E_γ с точкой 10 шкалы d. Точку пересечения с немой шкалой соединяем с точкой 2 шкалы Q, на продолжении прямой получаем: $D_1 = 5$ рентген/час.

Учитывая произведенное увеличение $Q = 10^3$ раз и значение $\nu = 2$, окончательно получаем: $D = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 2 = 0{,}01$ рентген/час.

Пользуясь номограммой на рис. 3, определяем мощность дозы над центром: $D = D_1 \cdot 10^{-3}\nu = 13{,}9 \cdot 10^{-3} \cdot 2 = 0{,}0278$ рентген/час.

Таким образом, мощность дозы над центром почти в 2,5 раза больше, чем на краю круглого источника (при заданных условиях).

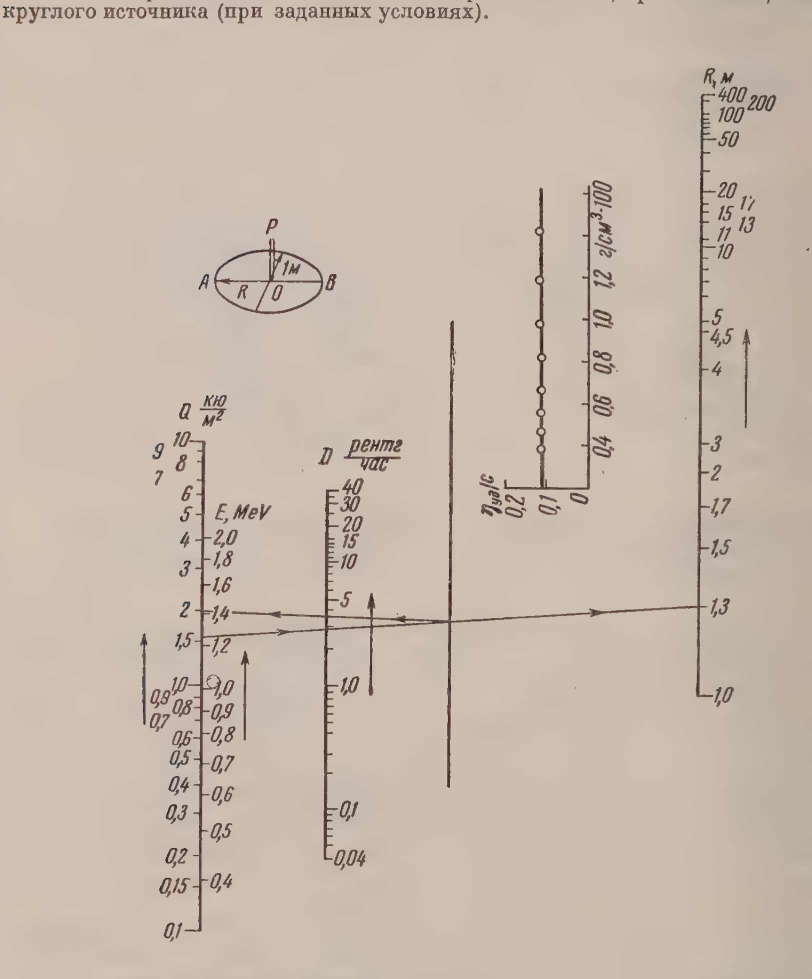


Рис. 3. Номограмма для расчета мощности дозы γ-излучения в точке P, расположенной над центром круглого плоского источника на высоте $h = 1$ м (Пример 1)

Мощность дозы от объемных γ-излучателей

Мощность дозы от излучателя, имеющего форму круглого цилиндра, высотою H.

Доза в точке P (или P_1) от элементарного объема dv (рис. 5) с учетом рассеяния и поглощения γ-квантов составит

$$dD = kc\, \frac{e^{-\mu_1 \sqrt{r^2 + Z^2}}}{r^2 + Z^2} \left(1 + \alpha\mu_1 \sqrt{r^2 + Z^2}\right) dv, \tag{9}$$

где c — концентрация в кю/см³; μ_1 — линейный коэффициент поглощения в веществе, заполняющем цилиндр $dv = r dr\, d\varphi\, dZ$.

Таким образом, доза от всего излучателя в точке, лежащей на оси в основании цилиндра, будет равна

$$D = 2\pi kc\left[\int_0^H dZ \int_{\mu_1 Z}^{\mu_1\sqrt{Z^2+R^2}} \frac{e^{-t}}{t}\,dt + \frac{\alpha}{\mu_1}(1 - e^{-\mu_1 H}) - \alpha\int_0^H e^{-\mu_1\sqrt{Z^2+R^2}}\,dZ\right] \quad (10)$$

роизведена последовательная подстановка $u^2 = Z^2 + r^2$ и $\mu_1 u = t$).

Первое слагаемое в формуле (10) представляет собой дозу, создаваемую в точке с учетом только поглощения γ-квантов в ществе. Два последующих слагаемых — поавка на рассеяние. Интегралы, входящие в ормулу (10), вычисляются графически.

При R и H, стремящихся к бесконечноти, формула (10) переходит в предельную

$$D_\infty = \frac{2\pi kc}{\mu_1}(1+\alpha). \quad (11)$$

Формулу (10) можно использовать для асчета дозы в случае, когда облучаемая точа P находится внутри цилиндра или на проолжении оси вне цилиндра. В первом случае оза в точке P будет равна сумме доз от двух илиндров $ABCD$ и $A'BCD'$

$$D = D_H + D_{H_1} \quad (12)$$

Во втором случае можно представить, что очка P облучается от цилиндра высотою $H + H_1$. В этом случае мощность дозы будет авна

$$D_{H+H_1} = D_{H_1} + D_H(1+\alpha\mu_1 H_1)\,e^{-\mu_1 H_1}, \quad (13)$$

где D_H — мощность дозы от верхнего цилиндра, множитель $(1+\alpha\mu_1 H_1)\,e^{-\mu_1 H_1}$ учитывает экранирование нижним цилиндром.

Отсюда

$$D_H = (D_{H+H_1} - D_{H_1})\,\frac{e^{\mu_1 H_1}}{1+\alpha\mu_1 H}. \quad (14)$$

Если отношение радиуса цилиндра (R) к расстоянию от облучаемой точки до основания цилиндра (a) не превышает 0,2 ($R/a \leqslant 0{,}2$), то можно для расчета пользоваться упрощенной формулой:

$$D = \frac{\pi kcR^2}{a^2}\left[\frac{1}{\mu}(1+\alpha) - \left(\frac{1}{\mu} + \alpha H + \frac{\alpha}{\mu}\right)e^{-\mu_1 H}\right]. \quad (15)$$

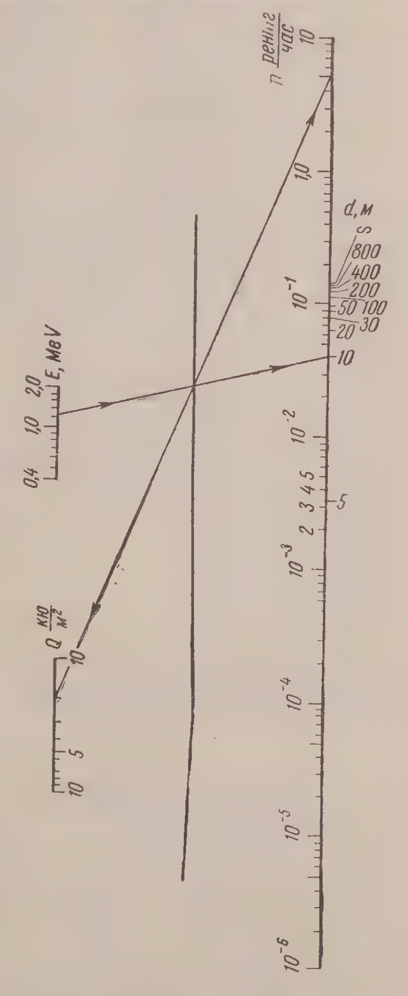


Рис. 4. Номограмма для расчета мощности дозы в точке, расположенной на краю плоского источника на высоте $h = 1$ м (Пример 2)

На рис. 6. представлена номограмма для расчета мощности доз в точке на расстоянии a от основания цилиндра. Номографирована следующая зависимость

$$D = 1{,}75\cdot 10^6\left(\frac{R}{a}\right)^2\left[\frac{1{,}6}{\mu} - \left(\frac{1}{\mu} + 0{,}6H + \frac{0{,}6}{\mu}\right)e^{-\mu_1 H}\right]. \quad (16)$$

Номограмма относится к случаю, когда $c = 1$ кю/см³, $E_\gamma = 1$ MeV и $\nu = 1$. Если c, E_γ и ν не равны единице, то полученное значение D_1 следует умножить на $cE_\gamma\nu$, т. е.

$$D = D_1 cE_\gamma \nu.$$

Коэффициенты поглощения γ-квантов для воды, которые используются для определения коэффициентов поглощения водных растворов и твердых тел, исходя из соотношения $\mu = \mu_{H_2O}\rho$, где ρ — удельный вес раствора или твердого тела, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Таблица линейных коэффициентов поглощения для воды

E_γ, MeV	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,5
μ, $см^{-1}$	0,095	0,086	0,081	0,078	0,075	0,070	0,063	0,059	0,056	0,051	0,049	0,043

Пример 4. В стакан налит раствор хлористого цинка, содержащего радиоактивный изотоп Zn^{65}. Объем жидкости равен 385 *мл*, радиус стакана $R = 3,5$ *см*, высота жидкости $H = 10$ *см*. В 100 *мл* раствора содержится 30 *г* соли, удельная активность которой равна 10 *мкю/г* [3]. Плотность раствора $\rho = 1,25$ *г/мл*; $E_\gamma = 1,12$ MeV; $\nu = 0,45$ [5]. Определить мощность дозы на расстоянии от торца $a =$ 175 *см*. Безразмерный параметр $R/a = 3,5/175 = 0,02$; $\mu = 0,067 \cdot 1,25 = 0,0836$; $\mu H = 0,836$.

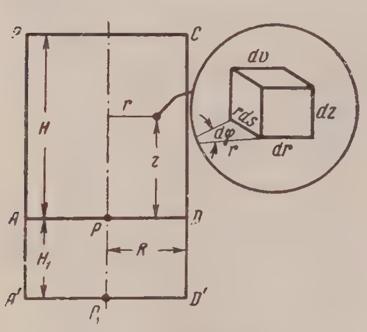


Рис. 5. К расчету мощности дозы от объемного излучателя, имеющего формулу круглого цилиндра

Соединяем точку 0,836 шкалы μH с точкой 0,02 шкалы R/a. Точку пересечения с немой шкалой соединяем с точкой 0,0836 шкалы μ. Получаем величину $D_1 = 54$ рентген/час. Такое значение имела бы мощность дозы, если бы $E_\gamma = 1$ MeV, а $c = 1$ *кю/мл* и $\nu = 1$. В нашем случае: $D = 54 \cdot c\, E_\gamma = 54 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \cdot 1,12 \cdot 0,4 = 0,072$ рентген/час.

На рис. 7 приведена номограмма для расчетов мощности дозы в точке, лежащей на поверхности цилиндра или шара, когда линейные размеры этих объемов больше или равны длине свободного пробега γ-квантов данной энергии в веществе, т. е. когда $R_{шар}$ $(R, H_{цил}) > 1/\mu$ [см. формулу (11)]. Номографирована зависимость

$$D = \frac{2\pi kc}{\mu}(1 + \alpha).$$

Номограмма состоит из двух сдвоенных параболических шкал и одной немой шкалы. Используемые при расчете величины линейных коэффициентов поглощения для воды приведены в табл. 1.

Пример 5. В круглую склянку с $R = 7$ *см* насыпан порошок сернокислого кобальта ($CoSO_4 \cdot H_2O$) высотой $H = 10$ *см*; удельная активность соли — 3 *мкю/мл*; ее плотность — 3,08 *г/мл*; $E_\gamma = 1,25$ MeV; $\nu = 2$.

Определить мощность дозы в центре основания склянки (поглощением в материале сосуда пренебрегаем).

$\mu_{соли} = 0,063 \cdot 3,08 = 0,194$ $см^{-1}$, отсюда $\lambda = 1/\mu = 5,15$ *см*, а $(R, H) > \lambda$, следовательно, можно применить данную номограмму.

Увеличим заданную концентрацию в 100 раз. Соединим точку 0,3 шкалы c с точкой 1,25 шкалы E_γ. Точку пересечения прямой с немой шкалой соединяем со значением 0,194 шкалы μ. Точка пересечения этой прямой со шкалой D дает значение $9 \cdot 10^4$ рентген/час. Учитывая увеличение концентрации в 100 раз и значение $\nu = 2$, получаем

$$D = 1,8 \cdot 10^3 \text{ рентген / час.}$$

Номограмма позволяет решить ряд обратных задач, например, отыскание количества излучателя по заданной мощности дозы.

Поступила
14. II. 1958

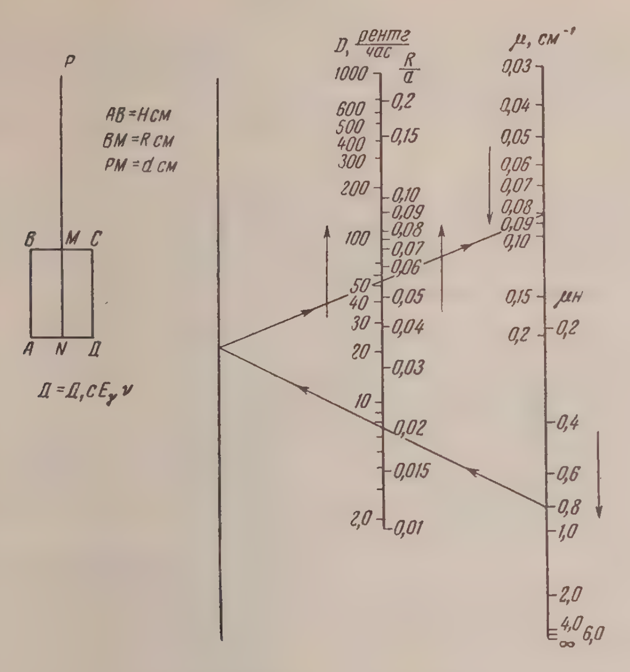


Рис. 6. Номограмма для расчета мощности дозы от излучателя, имеющего формулу круглого цилиндра (Пример 4)

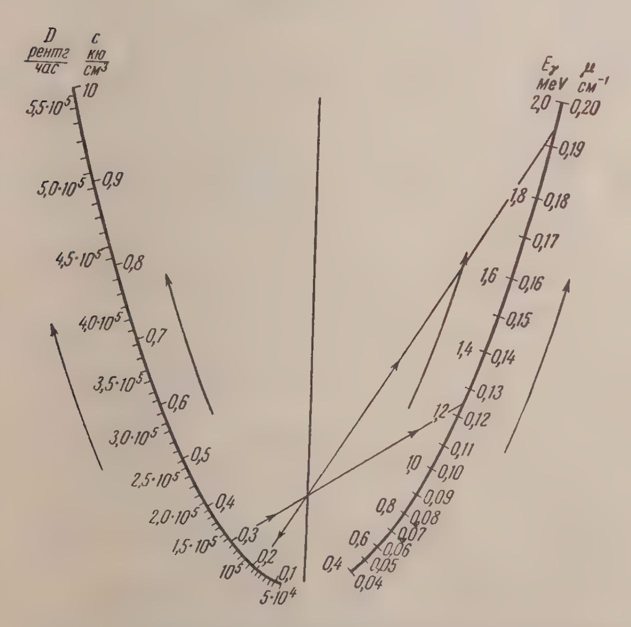


Рис. 7 Номограмма для расчета мощности дозы в точке, лежащей на поверхности цилиндра или шара, когда линейные размеры объемов больше или равны длине свободного пробега γ-квантов данной энергии в веществе (Пример 5)

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Калинин, П. Я. Вертебный, Ж. физ. химии, 30, 457, 1956.
2. Е. Янке, Ф. Эмде, Таблицы функций, Гостехиздат, 1948.
3. Приложение к проспекту «Изотопы» [4].
4. Проспект «Изотопы», МХП СССР, Москва, 1957.
5. Н. Г. Гусев. Справочник по радиоактивным излучениям и защите, Медгі Москва, 1956.

CALCULATION OF THE PHYSICAL DOSAGE OF γ-IRRADIATION

II. THE DOSAGE INTENSITY FROM A FLAT AND A TRI-DIMENSIONAL SOURCE

***I. A. Kalinin* and *P. Ya. Vertebnyi* (*Zagorsk*)**

Summary

Based on the approximate account of the scattering of gamma quanta in air and various materials (see ZhFKH, 30, No. 2, 457—463(1956)), a number of formulas are derive allowing one to calculate the dosage intensity from flat and tri-dimensional sou ces, depending upon the energy of the gamma radiation, the surface or bulk concentr tion and the distances from the sources and their sizes.

Nomograms have been plotted of the formulas for the dosage intensity over the ce ter and at the boundary of a round plane source, from a round cylinder at vario distances and also from the surface of a cylinder or a sphere.

The nomograms permit of the solution of a number of inverse problems.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXII 1958 № 9

К ВОПРОСУ О МЕТОДИКЕ ИЗМЕРЕНИЯ ЕМКОСТИ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Б. Б. Дамаскин

В настоящее время наиболее точным методом изучения строения двойного слоя : границе металл/раствор является измерение емкости электрода. Принцип этого ме-іда заключается в том, что на электрод, доведенный до любого потенциала от источ-ка постоянного тока, накладывают переменный потенциал малой амплитуды.

Дифференциальную емкость определяют при помощи импедансного моста, в кото-м емкость электрода и сопротивление раствора сравнивают с магазином емкостей, следовательно соединенным с магазином сопротивлений. Если при этом на электроде какой электрохимической реакции не происходит (идеально поляризующийся элект-д) и если время образования двойного электрического слоя меньше полупериода ременного тока *, то емкость такого электрода не должна зависеть от частоты пере-нного тока, применяемого для измерений.

Однако при использовании различных частот для изучения электродных процес-в многие исследователи получали непонятную зависимость измеряемой емкости от стоты, получившую название дисперсии емкости [2, 3].

Грэм [4] показал, что одной из причин дисперсии емкости является несимметрич-е расположение электродов. В этом случае расстояние, которое должен был про-одить ток между электродами, оказывалось различным, и при увеличении частоты ементы поверхности с очень большим омическим сопротивлением практически выпа-али из измерений, что приводило к уменьшению емкости. Устранить эту причину исперсии емкости Грэму удалось применением капельного электрода, симметрично кружeнного платиновым цилиндром, это позволило провести довольно точные изме-ения в интервале частот от 240 до 5000 *гц*. В дальнейшем Грэм заменил платиновый илиндр сферой из платиновой сетки [5], что еще более улучшило симметричное рас-оложение электродов. Однако автор не указывает, что эта замена привела к расшире-ию диапазона частот, в котором не наблюдается дисперсии емкости.

Другой причиной дисперсии емкости является невозможность из-за большого утреннего сопротивления обычно применяемого генератора повысить силу заряжаю-его тока до величины, обеспечивающей заряжение двойного слоя при повышенной астоте. Это затруднение было преодолено В. И. Мелик-Гайказяном [1, 6] примене-ием понижающих трансформаторов с малым сопротивлением вторичной обмотки.

Третьей причиной дисперсии является наличие небольших индуктивностей в из-ерительной схеме моста. Эта причина была также устранена В. И. Мелик-Гайказяном ключением в схему небольшой катушки самоиндукции в плечо, противоположное змерительному. Указанными улучшениями схем В. И. Мелик-Гайказяну удалось асширить диапазон частот при измерении в 1 N растворах до 500 000 *гц*.

При измерении емкости электрода в разбавленных растворах (0,01 N и ниже) исперсия емкости нередко наблюдается и при средних частотах, что не связано ни с од-ой из рассмотренных выше причин, а вытекает, как было нами выяснено, из особен-остей импедансного моста.

В схеме импедансного моста [1, 6, 7] (рис. 1, *а*) важной особенностью является то, то схема постоянного тока включена параллельно измеряемому плечу, и поэтому при змерении уравновешиваются два плеча с комплексными сопротивлениями Z_1 (рис. 2, *а*) Z_2 (рис. 2, *б*).

При высокой концентрации раствора и малом его сопротивлении R_1 ток через араллельные ветви CD и EF практически не проходит и в этом случае $C_1 \neq C_2$ и $R_1 \neq R_2$.

С уменьшением концентрации раствора и, следовательно, ростом его сопротивле-ия R_1 бóльшая часть тока станет проходить через ветви CD и EF, тогда $C_1 \neq C_2$ и $R_1 \neq R_2$, и результаты измерений будут искажены.

Как известно, в разбавленных растворах измерения емкости производят обычно ри низких частотах переменного тока, так как с ростом частоты емкостная составляю-ая комплексного сопротивления резко уменьшается по сравнению с омической, по-ижая тем самым чувствительность моста к емкостной составляющей [8 — 10].

* Согласно данным В. И. Мелик-Гайказяна, время образования двойного электри-еского слоя на чистой поверхности ртути в 1N растворе хлористого калия меньше 0^{-6} сек. [1].

Рассмотрим поэтому сначала поведение схемы, изображенной на рис. 1, *а*, применении низких частот. Так как C_2 обычно меньше 0,001 μF, то прохождением т через ветвь EF (рис. 2) в случае низких частот можно пренебречь. Приравнивая в э

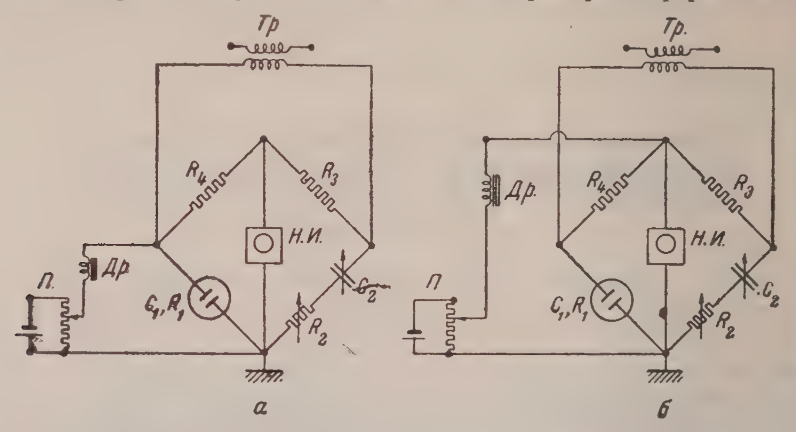


Рис. 1. Принципиальные схемы мостов переменного тока при поляризации электродов постоянным током

случае комплексные сопротивления Z_1 и Z_2 и разделяя вещественные и мнимые час для значений C_2 и R_2 окончательно получим следующие формулы:

$$C_2 = \frac{(R_1 + r)^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C_1\omega}\right)^2}{L\omega^2\left(\frac{L}{C_1} - R_1^2\right) - \frac{1}{C_1}\left(\frac{L}{C_1} - r^2\right)},$$

$$R_2 = \frac{R_1 r (R_1 + r) + R_1 L^2\omega^2 + \frac{r}{C_1^2\omega^2}}{(R_1 + r)^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C_1\omega}\right)^2}.$$

Анализ приведенных формул показывает, что при уменьшении частоты, да в случае концентрированных растворов, должно наблюдаться уменьшение емкос

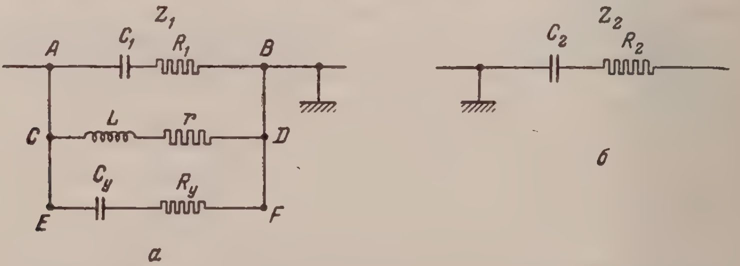


Рис. 2. Эквивалентные электрические схемы для плечей моста, изображенного на рис. 1, *а* (при условии $R_3 = R_4$): C_1 — емкость двойного слоя; R_1 — сопротивление раствора; L и r — индуктивность и сопротивление дросселя—*Др*; $C_у$ и $R_у$—емкость и сопротивление утечки на землю через заземленные элементы экранировки моста

C_2 и резкое увеличение сопротивления R_2, а затем и полная разбалансировка мос

$$C_2 \to \infty \quad \text{при } L\omega^2\left(\frac{L}{C_1} - R_1^2\right) - \frac{1}{C_1}\left(\frac{L}{C_1} - r^2\right) = 0.$$

Действительно, эксперимент подтверждает сделанные заключения. На рис. 3 предста лены кривые зависимости C_2 и R_2 от частоты, рассчитанные по формулам (1) и (2) п

L = 65,2 *гц*; $r = 7530\,\Omega$; $R_1 = 15\,\Omega$ и $C_1 = 0{,}5\,\mu$ F ($17{,}7\mu$ F/*см*^{2} в пересчете на единицу поверхности)*. Кроме того, на рис. 3 приведены также экспериментальные точки, полученные нами в 1 N растворе KCl при $\varphi = -1{,}1$ V (н. к. э.). Хорошее согласие экспериментальных данных с рассчитанными теоретически говорит о том, что формулы (1) и (2) не только качественно, но и количественно объясняют наблюдаемые при низких частотах отклонения емкости и сопротивления от истинных значений при использовании схемы, изображенной на рис. 1, *а*.

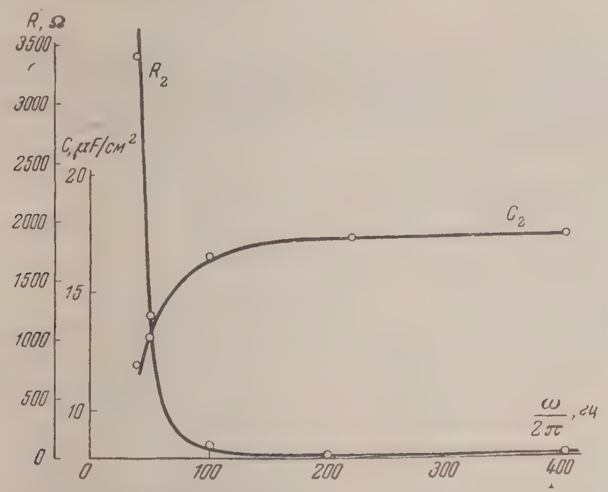


Рис. 3. Кривые зависимости C_2 и R_2 от частоты, рассчитанные по формулам (1) и (2), и экспериментальные точки для 1 N раствора KCl при $\varphi = -1{,}1$ V (н. к. э.)

Рассмотрим теперь поведение этой схемы при более высоких частотах. Как показывает расчет, произведенный по формулам (1) и (2), и, как это видно из рис. 3, начиная с некоторой частоты (в наших опытах приблизительно с 400 *гц*), прохождением тока через ветвь CD (рис. 2) можно пренебречь. Однако с увеличением частоты и с разбавлением раствора (увеличение R_1) начинает сказываться влияние ветви EF. Таким образом, учитывая лишь ветви CD и EF (рис. 2), для значений C_2 и R_2 получим следующие формулы:

$$C_2 = \frac{(R_1 + R_y)^2\omega^2 C_1^2 C_y^2 + (C_1 + C_y)^2}{\omega^2 C_1 C_y\,(R_1^2 C_1 + R_y^2 C_y) + (C_1 + C_y)}; \tag{3}$$

$$R_2 = \frac{R_1 R_y\,(R_1 + R_y)\,\omega^2 C_1^2 C_y^2 + R_y C_y^2 + R_1 C_1^2}{(R_1 + R_y)^2\omega^2 C_1^2 C_y^2 + (C_1 + C_y)^2}. \tag{4}$$

Эти формулы можно упростить, если учесть, что при используемых нами параметрах схемы величины C_2 и R_2 мало зависят от величины сопротивления R_y. Действительно, полагая $R_1 = 10^4\Omega$; $C_1 = 10^{-6}$F; $C_y = 5{,}55\cdot 10^{-10}$F; $\omega = 2\pi\cdot 800$, получим с точностью до 0,5%:

1) при $R_y = 1{,}25\cdot 10^4\,\Omega$; $C_2 \approx 0{,}419\,\mu$F,
$R_2 \approx 10^4\,\Omega$;

2) при $R_y = 0$; $C_2 \approx 0{,}419\,\mu$F,
$R_2 \approx 10^4\,\Omega$.

Таким образом, приравнивая R_y нулю, получим следующие формулы:

$$C_2 = \frac{R_1^2\omega^2 C_1^2 C_y^2 + (C_1 + C_y)^2}{R_1^2\omega^2 C_1^2 C_y^2 + (C_1 + C_y)}; \tag{5}$$

$$R_2 = \frac{R_1 C_1^2}{R_1^2\omega^2 C_1^2 C_y^2 + (C_1 + C_y)^2}. \tag{6}$$

* Значения R_1 с C_1 приравнивались R_2 и C_2 при высокой частоте, когда отсутствовала дисперсия этих величин, L и, r получены из экспериментальных данных при частоте переменного тока, равной 50 *гц*.

Учитывая также, что $C_1 \gg C_y$, окончательно получим

$$C_2 \approx \frac{(R_1^2\omega^2C_y^2 + 1)\, C_1}{R_1^2\omega^2C_yC_1 + 1}\,; \tag{7}$$

$$R_2 \approx \frac{R_1}{R_1^2\omega^2C_y^2 + 1}\,. \tag{8}$$

Из этих формул следует, что величины емкости C_2 и сопротивления R_2 должны уменьшаться с увеличением частоты и сопротивления R_1 (т. е. с разбавлением раствора) причем относительное изменение емкости с частотой значительно превосходит относительное изменение сопротивления. Этот вывод подтверждается экспериментально

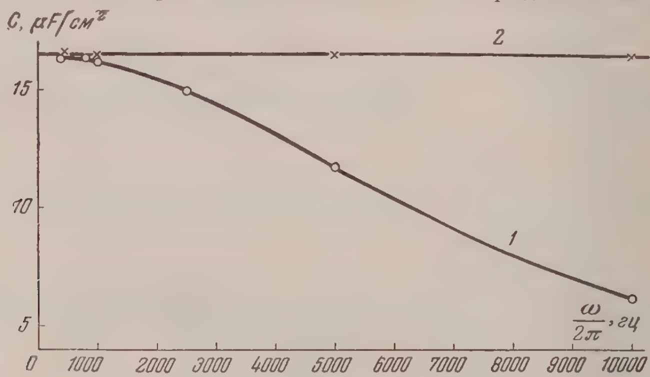


Рис. 4. Зависимость C_2: *1*—от частоты, рассчитанная по формуле (7), и экспериментальные точки для 0,01 *N* KCl при $\varphi = -1{,}2$ V (н. к. э.); *2* — экспериментальные данные для 0,01 *N* KCl при $\varphi = -1{,}2$ V (н. к. э.), полученные на мостике, собранном по схеме рис. 1, *б*

На рис. 4 приведена кривая изменения емкости с частотой, рассчитанная по формуле (7) при $R_1 = 1000\ \Omega$; $C_1 = 0{,}5\mu F$ (16,5 $\mu F/cм^2$ в пересчете на единицу поверхности и $C_y = 843\ \pi F$ * (кривая *1*), а также экспериментальные данные, полученные в 0,01 *N* растворе KCl при $\varphi = -1{,}2$ V (н. к. э.). Как видно из рис. 4, экспериментальные точки в пределах ошибок опыта укладываются на теоретически рассчитанную кривую Таким образом наблюдаемые на опыте отклонения измеряемых величин C_2 и R_2 от истинных значений C_1 и R_1 получают хорошее объяснение при рассмотрении параллельных соединений (рис. 2), имеющихся в схеме, изображенной на рис. 1,*а* В то же время рассмотренный материал показывает непригодность в общем виде этой схемы для измерений в разбавленных растворах и при низких частотах.

Значительного улучшения в работе моста можно добиться, включая в схеме, изображенной на рис. 1,*а*, вместо дросселя высокоомное сопротивление (1 — 2 $M\,\Omega$). С такой схемой работал В. И. Мелик-Гайказян при частоте 20 *гц* [1]. Выражения для C_2 и R_2 в этом случае легко получить, если в формулах (1) и (2) принять $L = 0$. Тогда

$$C_2 = \frac{(R_1 + r)^2\, C_1^2\omega^2 + 1}{r^2C_1\omega^2}\,; \tag{9}$$

$$R_2 = \frac{R_1 r\,(R_1 + r)\, C_1^2\omega^2 + r}{(R_1 + r)^2\, C_1^2\omega^2 + 1}\,. \tag{10}$$

Учитывая, что $r \gg R_1$, получим

$$C_2 \approx \frac{r^2C_1^2\omega^2 + 1}{r^2C_1\omega^2}\,; \tag{11}$$

$$R_2 \approx \frac{R_1r^2C_1^2\omega^2 + r}{r^2C_1^2\omega^2 + 1}\,. \tag{12}$$

---

* Величина C_y определена из экспериментальных данных при частоте 10 000 *гц*.

олагая $r = 10^6\,\Omega$; $C_1 = 10^{-6}$ F; $\omega = 2\pi\cdot 20$, получим $r^2C_1^2\omega^2 = 1{,}575\cdot 10^4 \gg 1$, и таким бразом

$$C_2 \approx C_1 \qquad (\text{причем } C_2 > C_1); \tag{13}$$

$$R_2 \approx R_1 + \frac{1}{rC_1^2\omega^2}. \tag{14}$$

Іри тех же данных разность $R_2 - R_1$ по формуле (14) составит около 64 Ω. В работе 3. И. Мелик-Гайказяна [11] наблюдалось завышение сопротивления примерно на ту е величину, но объяснялось автором только эффектом затекания раствора в капилляр. Хотя эффект затекания безусловно имеется, так как устранение недостатков схемы е снимает полностью связанных с ним явлений (увеличение R_2 и C_2), тем не менее расчетах величины затекания могут появиться ошибки, если не учитывать особенностей схемы.

Недостатки, имеющиеся в схеме рис. 1, *а*, могут быть устранены применением схеы, изображенной на рис. 1, *б*. В принципе такая схема была впервые предложена `рэмом [4]. Однако автор не указал на преимущества такой схемы, заметив лишь, что на была одной из лучших среди других, испробованных им для измерений емкости двойного слоя. По-видимому, этим и объясняется тот факт, что указанная схема не получила распространения в электрохимических исследованиях [1, 6, 12].

Укажем преимущества схемы рис. 1, *б* по сравнению со схемой рис. 1, *а*. В схеме рис. 1,*а* поляризация постоянным током включается параллельно измеряемому плечу моста, что, как мы показали, в ряде случаев приводит к серьезным отклонениям работы схемы от нормальной. В схеме рис. 1, *б* поляризация постоянным током включается параллельно измерительной диагонали моста. В этом случае при сбалансированном мосте автоматически исключаются возможные утечки на землю через схему постоянного тока. Схема постоянного тока, таким образом, здесь является шунтом нулевого инструмента, не влияя на работу плечей моста и лишь уменьшая чувствительность индикатора нуля. Включение дросселя в схеме рис. 1,*б* увеличивает сопротивление шунта и, таким образом, поддерживает чувствительность нуль-инструмента на достаточно высоком уровне, что особенно важно в случае измерений с разбавленными растворами. Тем не менее при монтаже указанной схемы параллельно измеряемому (иногда измерительному) плечу оказывается включена очень небольшая емкость (в нашей схеме порядка 50 πF), которая при достаточно высоких сопротивлениях (в разбавленных растворах) оказывает заметное влияние на измеренные величины согласно формулам (7) и (8). Эффект этот связан с тем, что для избежания наводок электрических полей все элементы схемы экранированы, а экранировка заземлена, и, таким образом, в схеме моста имеются так называемые паразитные емкости на землю. Изменением длины подводящих проводов, а также изменением расположения приборов (иногда неполным заземлением экранировки), в конце концов, удается свести к минимуму эту паразитную емкость. Однако путь этот весьма трудоемок и длителен. Значительно проще, взяв достаточно разбавленный раствор (например, 0,001 *N* KCl), по наблюдаемой дисперсии емкости с частотой определить величину паразитной емкости согласно формуле

$$C_у \approx \frac{C_1 - C_2}{R_1^2\omega^2 C_1 C_2 - 1}, \tag{15*}$$

а затем, подобрав соответствующий конденсатор, поставить его в смежное плечо моста. Плечи моста оказываются, таким образом, симметричными, и мост дает правильные показания, не зависящие от частоты переменного тока.

На собранной таким образом схеме не было обнаружено дисперсии емкости с частотой на ртутном электроде в форме висячей капли в 0,001 *N* растворе KCl, вплоть до частоты 1000 *гц* и в 0,01 *N* растворе KCl до частоты 10000 *гц*. Экспериментальные данные для 0,01 *N* KCl при φ = — 1,2V (н. к. э.) приведены на рис. 4 (кривая *2*). В указанных выше работах В. И. Мелик-Гайказяна измерения были произведены только до 0,01 *N* растворов, причем в последних емкость двойного слоя определялась при

---

* Формула (15) выводится из равенства комплексных сопротивлений Z_1 и Z_2 для соединений типа

R_1 C_1 R_2 C_2 $C_у$

при условии $R_1 \approx R_2$, что имеет место при $C_1 \gg C_у$.

частоте 20 *гц*. Наиболее точные данные по величинам емкости двойного слоя в 0,001 N растворах принадлежат Грэму [13], однако автор не указывает, при каких частотах были проведены измерения.

Выводы

1. Показано, что изменение емкости и сопротивления с частотой, наблюдаемые при работе со схемой рис. 1, *а* при низких частотах, объясняются параллельной утечкой на землю через дроссель или сопротивление.

2. Дисперсия емкости в разбавленных растворах может быть количественно объяснена параллельным подключением к плечу моста паразитной емкости при заземлении сердечника дросселя или экранировки моста.

3. Показано преимущество включения схемы постоянного тока параллельно измерительной диагонали моста.

Считаю своей приятной обязанностью выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за просмотр рукописи.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
13.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Мелик-Гайказян, П. И. Долин, Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений, Изд-во АН СССР, М. 1950, стр. 115.
2. F. Krüger, Z. phys. Chem., 45, I, 1903.
3. Т. И. Борисова, М. А. Проскурнин, Acta Phys. chim. URSS, 12, 371, 1940.
4. D. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., 68, 301, 1946.
5. D. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2975, 1949.
6. В. И. Мелик-Гайказян, Ж. физ. химии, 26, 560, 1952.
7. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, 14, 886, 1940.
8. К. Б. Карандеев, Мостовые методы измерений, Гостехиздат УССР, Киев, 1953, стр. 83—85.
9. Т. И. Борисова, М. А. Проскурнин, Acta phys. chim. URSS, 4, 819, 1936.
10. М. А. Проскурнин, М. А. Ворсина, Докл. АН СССР, 24, 915, 1939.
11. В. И. Мелик-Гайказян, Изучение кинетики адсорбции поверхностно-активных веществ на ртутном электроде, Диссертация, ИФХ АН СССР, 1950, стр. 86—88.
12. R. S. Hansen, R. E. Minturn and D. A. Hickson. J. Phys. Chem. 60, 1185, 1956.
13. D. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4819, 1954.

CONCERNING THE METHOD OF CAPACITANCE MEASUREMENT IN DILUTE ELECTROLYTE SOLUTIONS

B. B. Damaskin *(Moscow)*

Summary

The change in capacitance and resistance with frequency observed in working with the diagram 1, *a* at low frequencies is due to parallel leakage to the ground through the choke coil or the resistance.

The dispersion of capacitance in dilute solutions may be quantitatively explained as due to the parasitic capacitance parallel to the arm of the bridge arising on grounding the choke coil core or screening the bridge.

The advantage of connecting a direct current circuit parallel to the measuring arm of the bridge has been demonstrated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 9

ДИСКУССИЯ

К ВОПРОСУ О ПОЛИЭДРИЧЕСКОЙ СУБСТРУКТУРЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ФОСФОРОВ

Л. М. Шамовский, Л. М. Родионова, Г. А. Сидоренко и Ю. Н. Жванко

Кристаллофосфоры, получаемые при выращивании монокристаллов из щелочно-галоидных солей с добавками активатора, обладают полиэдрической субструктурой. Это связано с тем, что активатор распределяется в них двояким образом: часть примесей входит в состав твердых растворов замещения, а часть, обычно малая, участвует в образовании внутренних контактных поверхностей [1]. При нормальных дозировках и правильном режиме кристаллизации образование полиэдрической субструктуры не сопровождается выделением активатора в виде самостоятельной микрофазы, и, следовательно, проявление мозаики не связано с сегрегацией примесей на блоках или распадом твердых растворов. Мозаика возникает в результате адсорбции активатора на внутренних поверхностях монокристаллов, где с участием ионов основной решетки образуются весьма прочные образования*. Благодаря этому блочная структура фосфоров не устраняется отжигом в отличие от мозаики, которая появляется в монокристаллах при деформациях.

Полиэдрическая субструктура фосфоров может быть обнаружена под ультрамикроскопом в аддитивно окрашенных монокристаллах благодаря выделению коллоидных частиц вдоль контактных поверхностей [2]. В тех случаях, когда блоки мозаики по своим размерам доступны по разрешению для рентгеновского метода, субструктура наблюдается по расщеплению пятен на лауэграммах хорошо отожженных образцов [3].

Метод Лауэ неоднократно использовался для изучения структурных несовершенств в монокристаллах. Сюда относятся исследования А. Ф. Иоффе и его сотрудников [4], работы Баррета, Леонгарда и Тиммайера [5]. В монографии Д. Б. Гогоберидзе [6], посвященной объемным дефектам в кристаллах, отмечается, что при увеличении числа блоков мозаичной структуры, пересекаемых пучком рентгеновских лучей и при растущей их дезориентировке, каждое пятно лауэграммы распадается на все большее и большее число отдельных пятнышек. При этом радиальные размеры пятна уже не оказываются равными $a\,\mathrm{tg}\,2\vartheta + d$, где a — толщина кристалла, d — диаметр диафрагмы и ϑ — угол отблеска. Явления расщепления пятен на лауэграммах, обусловленные мозаичным строением кристалла, наблюдали Леонгард, Тиммайер [5], Д. Б. Гогоберидзе [6], Лансдаль [7]. Это явление нельзя путать с раздвоением пятен на лауэграммах от совершенного кристалла (в объеме), когда, как отмечает Джеймс [8], «раздвоение пятен имело характер, который следовало бы ожидать, если бы отражение рентгеновского пучка имело место только на двух поверхностных слоях, а участие внутренних частей кристаллической пластинки было бы сравнительно ничтожным. Это явление может быть объяснено, если предположить, что поверхностные слои разрушены при шлифовке и полировке кристаллической пластинки и приобрели мозаичную структуру, в то время как совершенно правильные внутренние слои пластинки обнаруживают большую первичную экстинкцию» ([8], стр. 273, 274). Раздвоение пятен обычно наблюдается при экспонировании относительно толстых пластинок «совершенных» кристаллов, когда $a\,\mathrm{tg}\,2\vartheta > d$. На рис. 1 приводится лауэграмма от 4 *мм* пластинки хорошо отожженного монокристалла NaCl, где отчетливо наблюдается раздвоение пятен. Это явление не ново, и его наблюдали также Баррет [9], Корк [10] и Мурдок [11]. Отсутствие же раздвоения Баррет объяснил несовер-

* Вполне вероятно, что активатор с участием ионов основного вещества фосфора образует на поверхности комплексные соединения с другой кристаллохимической структурой и координационным числом для примесных ионов, чем внутри решетки твердого раствора замещения. По-видимому, не случайно спектр активаторного поглощения фосфоров во многом аналогичен спектру поглощения комплексных соединений в водных растворах. Новообразования на поверхностях препятствуют процессам рекристаллизации при высокотемпературном отжиге. Полиэдрическая субструктура щелочно-галоидных фосфоров наблюдается уже при очень малых концентрациях активатора и относится к его фундаментальным свойствам.

шенством кристалла, его тонкой мозаичной структурой. На рис. 2 приводится лауэграмма того же кристалла, что и на рис. 1, но без предварительного отжига. Образец имел блочную структуру в результате значительных пластических деформаций. Здесь явного раздвоения не наблюдается, а пятна вытянуты в радиальном направлении.

При использовании тонких пластинок, когда $a \operatorname{tg} 2\vartheta < d$, раздвоение не наблюдается как в совершенных, так и в мозаичных кристаллах. Следовательно, это явление нельзя использовать для характеристики степени совершенства кристаллов, так как «раздвоение пятен носит чисто геометрический характер и оно одинаково для всех радиальных направлений лауэграммы. С этим явлением никоим образом не следует путать, как это делают некоторые авторы, эффект расщепления пятен за счет наличия повернутых под углом друг к другу блоков в кристалле, обнаруженный Бриллиантовым и Обреимовым на деформированной каменной соли» ([6], стр. 155).

При использовании тонких пластинок ($<0,5$ *мм*) чистых NaCl, KCl и смешанного кристалла KJ — KBr после тщательного их отжига на лауэграммах не наблюдается ни раздвоения, ни расщепления пятен (рис. 3, 4 и 5). В явном отличии от этого, на таких же тонких хорошо отожженных пластинках NaCl, KCl и KJ с небольшими примесями различных активаторов пятна на лауэграммах оказываются отчетливо расщепленными. Положение отдельных элементов этих пятен относительно друг друга, их размеры и интенсивность различны и относятся к индивидуальным особенностям образцов (рис. 6, 7 и 8).

Для того чтобы эти наблюдения были еще более достоверными, мы сделали более жесткими условия эксперимента и проводили отжиг кристаллофосфоров непрерывно в течение 104 час., при температуре всего на 5° ниже точки плавления кристалла. Характер расщепления лауэпятен при этом не изменился.

В кристаллофосфорах несовершенства в структуре не ведут к хаотичному расположению блоков, так как мозаика возникает при взаимодействии активатора с поверхностными ионами основного кристалла преимущественно в определенных кристаллографических направлениях.

Вопрос о корреляции оптических свойств кристаллофосфоров с их строением относится к фундаментальным проблемам теории люминесценции. Поэтому рентгеновский метод и был использован [3] как один из способов прямого наблюдения полиэдрической субструктуры в монокристаллах щелочно-галоидных солей в присутствии активатора. Как и всякий метод, он не является абсолютным. В работе [1] отмечалось, что доля активатора, участвующего в образовании контактных поверхностей полиэдрической субструктуры фосфора, зависит от концентрации внесенных примесей и коэффициента двоякого его распределения. В определенных пределах, пока активатор не выпадает в виде самостоятельной микрофазы, его свойства на контактных поверхностях остаются неизменными. Это следует из того факта, что положение и структура полос поглощения и свечения фосфоров остаются постоянными; изменяется лишь их интенсивность. Отсюда непосредственно следует, что размеры блоков мозаики в фосфорах по мере увеличения концентрации активатора уменьшаются, а их число в единице объема возрастает. Поэтому в фосфорах с большой концентрацией активатора эффект расщепления пятен на лауэграммах может быть и не обнаружен, так как рентгеновским методом можно наблюдать только сравнительно грубую мозаику.

В. Ф. Писаренко [12] повторил часть нашей работы [3] и на примере NaCl — Ag не обнаружил картины, доказывающей наличие мозаичной структуры в исследуемом кристалле. Автор этой работы, к сожалению, не различает явлений, связанных с раздвоением и расщеплением пятен на лауэграммах, хотя по этому вопросу имеется уже довольно обширная литература. Он приписывает нам выводы, которые не содержатся в нашей статье и не разделяются нами, а затем сам же их старается опровергнуть. На лауэграммах, полученных В. Ф. Писаренко при экспонировании чистого NaCl, пятна оказались раздвоенными, так как были использованы слишком толстые пластинки. Образцы отжигались неправильно — за 40° до точки плавления с последующим довольно резким охлаждением. В NaCl — Ag фосфоре, как значительно менее совершенном по структуре, по нашему мнению, из-за появления необратимой мозаики (см. также [9]) раздвоения пятен не наблюдалось. Автор неправильно интерпретирует эти явления. Он связывает исчезновение раздвоенности пятен с образованием в системе NaCl—AgCl твердых растворов замещения. Действительно, обе эти соли смешиваются в твердом состоянии в любых соотношениях [13]. Однако, если бы распределение AgCl в NaCl осуществлялось только таким способом, то после правильного роста и хорошего отжига возникал бы совершенный кристалл, в котором наблюдалось бы (при экспонировании толстых пластинок) такое же раздвоение пятен, как и в чистых солях. Но этого не наблюдалось, и, следовательно, кристаллофосфор не является совершенным монокристаллом.

Результаты нашей работы [3] были получены на совершенно иных методических основах. Применялись более тонкие пластинки и при таких соотношениях с диаметром диафрагмы для рентгеновского пучка, при которых эффект расщепления в мозаичных кристаллах выступает более рельефно. Отжиг производился при более высоких температурах (почти до поверхностного сплавления образца), а последующее охлаждение осуществлялось со скоростью не выше 0,5 /мин. Только при этих условиях удается избежать пластической деформации в кристалле, возникающей при механических усилиях (при скалывании) или при быстром охлаждении образца. И действительно, в отли-



Рис. 1. Толстая пластинка «совершенного» монокристалла NaCl



Рис. 2. Толстая пластинка NaCl без предварительного отжига

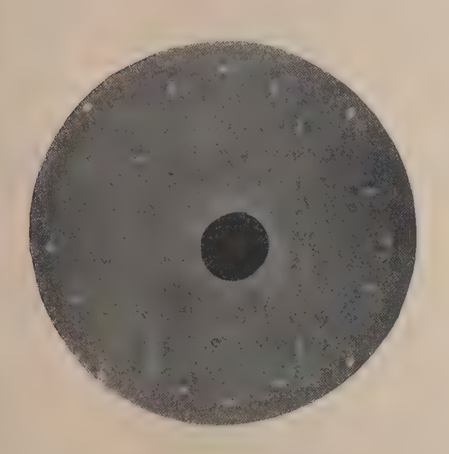


Рис. 3. Тонкая пластинка NaCl после тщательного отжига

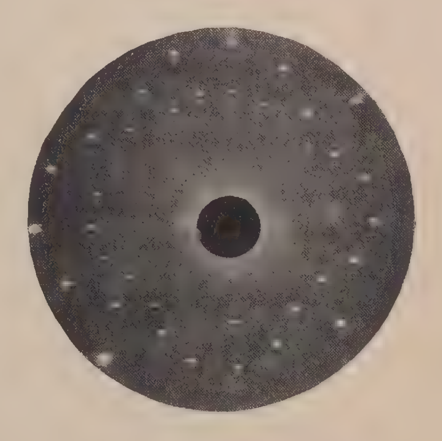


Рис. 4. Тонкая пластинка KCl после тщательного отжига

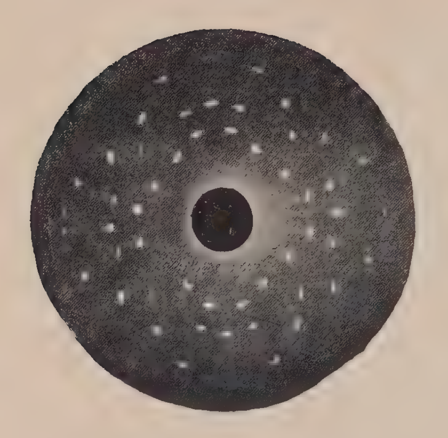


Рис. 5. Тонкая пластинка монокристалла KJ — KBr после тщательного отжига



Рис. 6. Тонкая пластинка NaCl(Ag) — фосфора после тщательного отжига (1,28 мол. % Ag в расплаве)



Рис. 7. Тонкая пластинка KCl(Ag) фосфора после тщательного отжига (0,64 мол.% Ag в расплаве)



Рис. 8. Тонкая пластинка KJ(Tl)— фосфора после тщательного отжига (0,15 мол.% Tl в расплаве)

чие от кристаллофосфора, в чистых солях и в смешанных кристаллах (KJ — KBr), когда они дают регулярные твердые растворы, мы не наблюдали ни раздвоения, ни расщепления пятен *. Это и дало нам основание подтвердить ранее сделанный вывод о том, что полиэдрическая субструктура кристаллофосфоров характеризует неизменные их особенности в строении, а следовательно, и в свойствах. Впоследствии тот же метод был с успехом использован для изучения аномального строения некоторых алмазов [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Шамовский, Оптика и спектроскопия, 1, 407, 1956.
2. Л. М. Шамовский и Л. М. Родионова, Докл. АН СССР, 99, 381, 1954.
3. Л. М. Шамовский, Л. М. Родионова, Г. А. Сидоренко и Ю. Н. Жванко, Докл. АН СССР, 99, 235, 1954.
4. А. Ф. Иоффе, М. В. Кирпичева, Philos. Mag., 6, 204, 1922. А. Ф. Иоффе, М. В. Кирпичева и М. А. Левицкая, J. Phys., 22, 286, 1924.
5. Leonhardt, Timmeier, J. Phys., 102, 781, 1936.
6. Д. Б. Гогоберидзе, Некоторые объемные дефекты кристаллов, изд. ЛГУ, 1952.
7. K. Lonsdale, Mineral Mag., 190, 112, 1945.
8. Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, И. Л., 1950.
9. Barret, Phys. Rev., 38, 832, 1931.
10. Kork, Phys. Rev., 42, 749, 1933.
11. Murdok, Phys. Rev., 45, 117, 1934.
12. В. Ф. Писаренко, Ж. физ. химии, 31, 1276, 1957.
13. Landolt—Börnstein, Phys.-Chem. Tab. IBd, 595, 1923.
14. I. A. Hoerni, N. A. Wooster, Acta crystallogr, 8, 187, 1955.

---

* К сожалению, в работе [3] были допущены две досадные опечатки: для толщины пластинок указан верхний предел в 5 *мм* вместо 0,5 *мм*, а в подписи к лауэграмме для NaCl — Ag фосфора температура отжига — 730° вместо 790° С.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

ОБ ОБРАТИМОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Н. И. Кобозев

Обычный способ рассмотрения процессов в химической термодинамике заключается в выделении из всей природы данной системы изучаемых тел и определении термодинамических изменений, происходящих в этой системе. Вся остальная природа определяется как внешняя среда, изменения которой не рассматриваются при анализе.

Нужно сказать, что химическая термодинамика, будучи по преимуществу термодинамикой превращающихся тел, все же не в состоянии вполне отвлечься от окружающей среды, поскольку химические процессы обычно рассматриваются в изотермических условиях, т. е. при тепловом обмене со средой. Затрачиваемая работа также имеет своим источником внешнюю среду, равно как и получаемая свободная энергия запасается в этой среде. И все же имеется установка отделить термодинамические изменения превращаемых тел от термодинамических изменений среды, для характеристики которой избираются лишь интенсивные факторы—температура, давление, гравитация и другие.

Подобный прием полезен для упрощения задачи, однако термодинамическая неравноправность системы и среды в химической термодинамике вносит существенную неясность в некоторые основные понятия и, в первую очередь, в понятие обратимости.

Эта статья имеет задачей указать, в основном, на один аспект этого предмета — на фактическую термодинамическую незамкнутость (неоднородность) полностью и частично обратимых процессов.

Так как бесконечность природы совмещается с бесконечностью протекающих в ней процессов, причем эти бесконечности одного порядка, то на систему, где протекает данный процесс I→II, приходится не бесконечный, но чрезвычайно большой участок природы. Мы его будем называть просто природой и считать практически изолированным от других столь же больших участков.

Пусть изотермически протекает процесс I→II, причем свободная энергия участвующих в ней химических тел уменьшается на ΔF, полная энергия на ΔU и энтропия на ΔS *. Пусть при естественном ходе процесса I→II, т. е. протекающем без участия какого-либо механизма, получается внешняя работа A. При необратимом процессе эта работа представляет неопределенный и «случайный» результат. Так, например, подрыв какого-либо заряда может не только беспорядочно раскидать породу, но и случайно забросить какой-либо ее кусок на значительную высоту и этим запасти в природе некоторую свободную энергию.

Эта «случайная» работа необратимого процесса может быть и положительной и отрицательной. Иначе говоря, запас свободной энергии в природе (т. е. системы + + внешней среды) при протекании необратимого процесса I→II может уменьшиться на величину, меньшую и большую ΔF:

$$\Delta F_{\text{прир}} = -\Delta F \pm A. \tag{1}$$

Этот второй случай реализуется, если тела II, помимо убыли свободной энергии при реакции I→II, понижают свою энергию еще за счет «случайного» перехода на более низкий внешний энергетический уровень (например, гравитационный) (рис. 1). В приведенном примере это отвечает тому, что кусок породы не заброшен на бо́льшую высоту, но сброшен вниз с горы. Так как «случайные» дополнительные уровни статистически компенсируют друг друга, то в результате $\Sigma A = 0$.

Чтобы рассматривать проблему обратимости химических процессов, надо, естественно, установить критерий этой обратимости. Так как при изотермическом и обратимом процессе совершаемая работа равна убыли свободной энергии, то за степень обратимости процесса естественно принять отношение

$$\eta = \frac{A}{\Delta F}, \tag{2}$$

где A — реально полученная работа.

Результатом необратимого естественного процесса, кроме получения «случайной» работы A, явится изменение энтропии, свободной и полной энергии внешней среды и

---

* Все термодинамические величины без индекса относятся к химическому превращению тел I в тела II или наоборот.

системы. Это изменение энтропии природы составит:

$$\Delta S_{\text{среды}} = + \frac{\Delta U - A}{T} \tag{3}$$

$$\Delta S_{\text{системы}} = - \Delta S \tag{4}$$

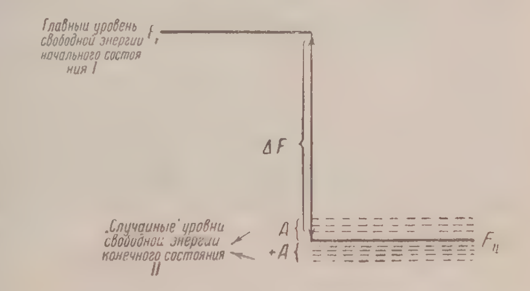
в сумме:

$$\Delta S_{\text{прир}} = + \frac{\Delta U - T\Delta S - A}{T} = (1 - \eta)\frac{\Delta F}{T}. \tag{5}$$

При полной необратимости процесса: $\eta = 0$ и $\Delta S_{\text{прир}} = \Delta F/T$. При полной обратимости: $\eta = 1$ и $\Delta S_{\text{прир}} = 0$. Изменение свободной энергии природы выразится:

$$\Delta F_{\text{прир}} = - \Delta F + \eta \Delta F = - (1 - \eta)\Delta F = - T\Delta S_{\text{прир}}. \tag{6}$$

При $\eta = 0$ эта величина составит — ΔF, при $\eta = 1$ она обращается в нуль. Изменение полной энергии замкнутого участка природы при любых процессах по первому началу равна нулю. Следовательно, при обратимых процессах для природы в целом (при $T =$ const), кроме закона сохранения полной энергии, выполняется также закон сохранения свободной энергии и энтропии. Таким образом, при вполне необратимом процессе прирост энтропии природы, как это и естественно, наибольший и равен уменьшению свободной энергии тел, деленному на абсолютную температуру данного участка природы. При полностью обратимом течении процесса этот прирост равен нулю *.



Таким образом, требуемые предельные условия выполняются, чем обосновывается принятие за меру термодинамической обратимости соотношения (2). Следовательно, область между вполне обратимыми и вполне необратимыми процессами можно, пользуясь значениями величины η, заполнить группой частично обратимых процессов со значениями $0 < \eta < 1$. При этом вполне необратимыми процессами нужно считать те, многократное (N-кратное) повторение которых дает средние значения внешней работы и коэффициента обратимости, стремящиеся к нулю:

$$\lim \frac{\Sigma A}{N} = 0; \qquad \lim \frac{\Sigma \eta}{N} = 0. \tag{7}$$

Вполне обратимыми процессами будут те, для которых $\eta = 1$; и частично обратимыми процессами явятся те, для которых η при повторении будет стремиться к определенному значению: $1 > \eta > 0$.

Если резюмировать те изменения, которые произойдут в природе в целом (включая реагирующую систему) при протекании процесса I→II, то это выразится:

а) в переходе тел I в тела II с падением полной, свободной энергии и энтропии на ΔU, ΔF и ΔS при температуре T;

б) в рассеянии тепла ($\Delta U - A$) во внешнюю среду с увеличением энтропии природы. (т. е. среды + тел) на

$$\Delta S_{\text{прир}} = (1 - \eta)\frac{\Delta F}{T};$$

в) в уменьшении свободной энергии природы на ($\Delta F - A$);

г) в создании в природе добавочного запаса свободной энергии в виде полезной работы A.

Эта схема одинаково пригодна и для необратимых и для обратимых процессов, отличаясь лишь значением η.

Для обращения процесса I→II нужно, чтобы из внешней среды в систему, содержащую тела II, было бы подведено ΔF свободной энергии и $T\Delta S$ связанной, т. е. всего ΔU полной энергии. Если степень обратимости при переводе свободной энергии в работу (для проведения процесса II→I) будет по-прежнему η, то убыль свободной

---

* Все эти выводы справедливы лишь при условии, что величина системы очень мала сравнительно с «внешней средой», как это было оговорено выше. Только в этом случае можно считать, что тепло реакции практически целиком выделяется во внешнюю среду, энтропия которой возрастает на величину, указанную (3) без изменения температуры среды и системы.

энергии во внешней среде при этом составит

$$\Delta F_{\text{среды}} = \frac{\Delta F}{\eta}. \tag{8}$$

Кроме того из внешней среды будет взято количество тепла ($-T\,\Delta S$), которое перейдет в связанную энергию тел II ($+\;T\,\Delta S$). Следовательно, полное увеличение связанной энергии в природе $\Delta Q_{\substack{\text{прир}\\ \text{(связ)}}}$ определится бесполезной растратой свободной энергии природы при проведении процесса II→I, которая с учетом прироста свободной энергии тел II, составит:

$$\Delta Q_{\substack{\text{прир}\\ \text{(связ)}}} = \Delta F_{\text{прир}} = \Delta F_{\text{среды}} - \Delta F = \Delta F_{\substack{\text{прир}\\ \text{(своб)}}} \frac{1-\eta}{\eta}. \tag{9}$$

Это можно написать в более общем виде

$$F_{\text{своб}} = Q_{\text{связ}} \frac{\bar{\eta}}{1-\bar{\eta}}, \tag{10}$$

где $\bar{\eta}$ — степень превращения полной энергии в свободную. Эта формула интересна тем, что по своему типу она выражает как бы равновесие, существующее между свободной и связанной энергией в природе:

$$F_{\text{своб}} \rightleftarrows Q_{\text{связ}};$$

$$U_{\text{полн}} = F_{\text{своб}} + Q_{\text{связ}}; \tag{11}$$

$$F_{\text{своб}} = U_{\text{полн}}\bar{\eta}; \quad Q_{\text{связ}} = (1-\bar{\eta})\,U_{\text{полн}}.$$

При $\eta = 1$ энергия природы полностью расходуется на полезную работу, идущую на обращение процесса I→II, при этом $\Delta Q_{\substack{\text{прир}\\ \text{(связ)}}} = 0$. При полной необратимости, $\eta = 0$, увеличение $\Delta Q_{\substack{\text{прир}\\ \text{(связ)}}} = \infty$, и, соответственно, уменьшение свободной энергии природы $\Delta F_{\substack{\text{прир.}\\ \text{(связ)}}} = -\infty$.

Чтобы составить полный баланс изменения свободной энергии природы при круговом процессе I ⇄ II со степенью обратимости η нужно еще учесть полезную работу $A = \eta\Delta F$, полученную при процессе I → II. Тогда общее изменение свободной энергии в природе в результате частично обратимого цикла I ⇄ II составит:

$$\Delta F_{\text{прир}} = -\left[\Delta F - \eta\Delta F + \frac{\Delta F}{\eta} - \Delta F\right] = -\Delta F\left(\frac{1}{\eta} - \eta\right). \tag{12}$$

При вполне необратимом процессе ($\eta = 0$) величина $\Delta F_{\text{прир}} = -\infty$ и, следовательно, если природа взята в виде весьма большого, но все же ограниченного участка среды, то обращение необратимо протекающего процесса I → II окажется невозможным из-за недостатка свободной энергии в природе.

Из уравнения (12) сразу определится общее увеличение энтропии природы при проведении того же частично обратимого цикла: так как изменение полной энергии в замкнутом участке природы, согласно первому началу, равно 0, то

$$-\Delta F_{\text{прир}} = +T\Delta S_{\text{прир}}, \tag{13}$$

откуда увеличение энтропии природы при круговом процессе со степенью обратимости η выразится так:

$$\Delta S_{\text{прир}} = \frac{\Delta F}{T}\left(\frac{1}{\eta} - \eta\right). \tag{14}$$

Как видно, только при $\eta = 1$ имеет место соотношение

$$\Delta F_{\text{прир}} = 0; \qquad \Delta S_{\text{прир}} = 0, \qquad \text{наряду с} \quad \Delta U_{\text{прир}} = 0,$$

т. е. только *самостоятельно* протекающий круговой обратимый процесс — процесс, очевидно, невозможный, так как все обратимые процессы требуют принудительного проведения при помощи механизмов — *не оставляет никаких следов в природе*, т. е. *является действительно круговым и обратимым*. При вполне необратимом процессе ($\eta=0$) обе эти величины обращаются в бесконечность:

$$\Delta F_{\text{прир}} = -\infty$$

$$\Delta S_{\text{прир}} = +\infty.$$

Следовательно, с чисто термодинамической точки зрения в ограниченной среде невозможно самообращение естественного процесса с коэффициентом обратимости $\eta \to 0$,

т. е. невозможно создание необратимого цикла. Между тем согласно эргодной гипотезе и теореме Пуанкаре — Цермело — Каратеодори изображающая точка в системе с постоянной энергией, при достаточно большой длительности движения в фазовом пространстве, способна пройти сколь угодно близко около своего исходного положения. Это означает принципиальную обратимость любых процессов. Однако здесь нет противоречия по существу.

Действительно, если от предельного понятия полностью необратимого процесса ($\eta = 0$) перейти к понятию практически необратимого процесса ($\eta \ll 1$) (а именно такие процессы и рассматриваются в статистике Больцмана, допускающего явления флуктуации, т. е. отклонение от средних значений), то затрата свободной энергии $\Delta F_{прир}$ будет большой, но не бесконечной величиной; если же добавить, что участок природы, вмещающий процесс I$\rightarrow$II, по условию очень велик, то термодинамический и статистический анализ приведут к близкому результату: каждый естественный необратимый процесс, протекающий в большом участке природы с постоянной энергией, принципиально способен к самообращению, т. е. к повторению своего цикла: I$\rightleftarrows$II.

Обратившись теперь к несамопроизвольным обратимым процессам, мы найдем, что здесь дело обстоит совершенно иначе. Для определенности рассмотрим вполне обратимые процессы ($\eta = 1$), но полученные выводы будут в принципе справедливы и для частично обратимых процессов ($1 > \eta > 0$).

Обратимый процесс, в противоположность естественному всегда нуждается для своего проведения в соответствующем механизме, как всякое изучение нуждается в приборе. Однако в то время как физика уже давно объединила объект и прибор в общую систему, термодинамика все еще искусственно отделяет процесс от механизма. В частности, химическая термодинамика рассматривает изменения в самих телах отдельно от остальной природы. При таком рассмотрении рабочий механизм берется как заранее данный и включается в число начальных условий процесса. При полном термодинамическом анализе, при котором рассматривается целиком вся природа, т. е. (изменяющиеся тела I и II + внешняя среда), механизм не может быть выключен из рассматриваемой совокупности и не может считаться самопроизвольно возникшим. Поэтому:

первой стадией всякого обратимого процесса является образование в природе механизма для проведения этого процесса, сопряженного с затратой некоторой энергии Σ;

второй стадией является обратимое проведение процесса I$\rightarrow$II в этом механизме с получением свободной энергии ΔF в виде полезной работы $A_0 = \Delta F$ и с выделением обратимого тепла $T\Delta S$;

третьей стадией явится обратимое проведение процесса II$\rightarrow$I в том же механизме с затратой ранее полученной работы A_0 и обратимого тепла $T\Delta S$ и с получением тел I при начальных условиях;

четвертой стадией должно быть обратимое уничтожение механизма с выигрышем энергии Σ.

Если нужно рассмотреть цикл механизма, дающий внешнюю полезную работу A_0 за счет уменьшения свободной энергии химических тел на ΔF при процессе I$\rightarrow$II, то достаточно принять, что процесс проводится в механизме изотермически и обратимо, но незамкнуто, т. е. выключить третью стадию из рассмотренного цикла.

Но какой бы ни был способ проведения обратимого процесса, в любом случае из него не может быть исключена первая стадия.

Как мы уже говорили, в химической термодинамике замкнутых систем стадия первая и четвертая не рассматриваются, так как, во-первых, предполагается, что механизм дается в готовом виде; во-вторых, считается, что, поскольку идеальный цикл может быть повторен сколько угодно раз, то расход энергии, связанный с самим механизмом, может быть сделан сколь угодно малым.

Из этого следовало бы, что изображающая точка, символизирующая обратимый процесс I$\rightarrow$II и все его последствия в природе, по мере своего регулярного колебания в фазовом пространстве (в соответствии с циклом механизма), сможет подойти на сколь угодно близкое расстояние к начальному положению, предшествующему первой стадии. Однако это рассуждение не учитывает то важное обстоятельство, что первая стадия не может быть вполне обратимой, так как нельзя представить обратимого термодинамического пути для уничтожения самого цикла термодинамической или иной машины (например, цикла Карно и других), т. е. особой формы протекания обратимого процесса в фазовом пространстве, на $T - S$ диаграмме или в каком-либо другом пространстве действия. Эта форма для процесса принудительна и, следовательно, ее нельзя считать не связанной с затратой какой-либо энергии. Это можно выразить более общо, сказав что внесение в природу рабочего механизма, осуществляющего полностью или частично обратимый процесс, создает новое фазовое пространство вместо того, в котором движется изображающая точка естественно протекающего процесса. Это особое фазовое пространство P отстоит от обычного фазового пространства P^0 на некотором «расстоянии» λ, где $\lambda = f(\eta)$ принимает нулевое значение при $\eta = 0$.

Обратимый процесс начинается в том же фазовом пространстве P^0 и в той же точке, что и необратимый, но первый же акт—возникновение механизма—переносит его по пути λ в новое фазовое пространство P, и вернуть изображающую точку обратно по тому

же пути в исходную точку пространства P^0 не имеется термодинамической возможности. Поэтому, в то время, как все естественные термодинамически-необратимые процессы совершаются в общем фазовом пространстве, процессы обратимые протекают в особом фазовом пространстве, лежащем на некотором расстоянии $\lambda = f(\eta)$ от пространства необратимых процессов. Таким образом, мы приходим к выводу, что так называемые термодинамически-обратимые процессы не являются истинно обратимыми — они всегда не вполне замкнуты и их изображающая точка не может быть возвращена в исходное положение. Следовательно обратимые процессы есть процессы принципиально неэргодные, так как не дают картины постоянных возвратов и среднее значение их параметров по числу циклов не совпадает со средним значением по времени. Последнее следует из того, что при каждом новом независимом воспроизведении цикла (а это необходимо для получения статистического среднего) каждый раз возникает новая необратимая первая стадия, в то время как при многократном длительном повторении данного термодинамического цикла она проходится только один раз.

Резюмируя можно сказать, что в пределах наших термодинамических определений нельзя создать полностью замкнутого цикла: в случае естественных вполне необратимых процессов этому препятствует необходимость бесконечно большой затраты свободной энергии и бесконечно большое возрастание энтропии природы; в случае так называемых обратимых процессов этому препятствует их принципиальная незамкнутость (неэргодность). Это ставит следующую альтернативу: или признать, что термодинамически обратимые процессы, так же как и необратимые, не могут предохранить природу от одностороннего видоизменения; тогда нужно формулировать это изменение и постараться дать ему меру, как в свое время Клаузиус дал меру изменения природы под влиянием необратимых процессов в форме возрастания энтропии; или нужно пересмотреть некоторые основные понятия термодинамики — энергию, работу, обратимость — и указать условия полного замыкания обратимых процессов.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 26.XI.1957

. XXXII 1958 № 9

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ТОЧКАХ РАВНОВЕСИЯ ВТОРОГО РОДА

(в связи с проблемой фазовых переходов второго рода)

М. П. Можнаткин

В теории фазовых переходов второго рода принимается, что на фазовой диаграмме $P-T$ якобы имеются такие точки пересечения фазовых линий — точки равновесия второго рода, для которых выполняются условия Эренфеста: фазовые переходы совершаются без теплоты превращения $\Delta S = 0$ и без изменения объема системы, но со скачками теплоемкости и сжимаемости фаз [1—3]

$$\Delta\varphi = 0; \quad \Delta\varphi_T = 0; \quad \Delta\varphi_P = 0, \tag{1}$$

где $\varphi(T, P)$ — удельный термодинамический потенциал вещества.

Разлагая функцию $\Delta\varphi(T, P)$ в ряд по степеням dT и dP до членов второго порядка, П. Эпштейн получает условия равновесия второго рода в окрестности изолированной точки Эренфеста (T_0, P_0) в виде квадратного уравнения

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + d(\Delta\varphi) + \frac{1}{2} a^2(\Delta\varphi) + \ldots \tag{2}$$

или, так как по условию $\Delta\varphi = 0$, $\Delta\varphi^0 = 0$, $\Delta\varphi^0_T = 0$, $\Delta\varphi^0_P = 0$, имеем

$$\Delta\varphi^0_{TT}\left(\frac{dT}{dP}\right)^2 + 2\Delta\varphi^0_{TP}\left(\frac{dT}{dP}\right) + \Delta\varphi^0_{PP} = 0, \tag{3}$$

где $D \equiv (\Delta\varphi^0_{TP})^2 - \Delta\varphi^0_{TT}\cdot\Delta\varphi^0_{PP}$ — дискриминант.

Полагая дискриминант уравнения равным нулю, получают уравнения скачков теплоемкости в точке фазового перехода второго рода (уравнения Эренфеста, Рутгерса и др.) [3]

$$\Delta C_P = T_0\frac{(\Delta\alpha)^2}{\Delta\beta}, \tag{4}$$

где $\alpha = \partial V / \partial T$; $\beta = -\partial V / \partial P$ — сжимаемость вещества.

В статьях [4—7] отмечались существенные противоречия в теории фазовых переходов второго рода в связи с гипотезой Эренфеста и было показано, что все известные фазовые переходы (включая переходы в жидком гелии и явления сверхпроводимости) объясняются на основе единой термодинамической теории без гипотезы Эренфеста. В этой статье автор обращает внимание на противоречия в связи с постулатами о точках равновесия второго рода. Эти постулаты до сих пор не подвергались критическому анализу.

Возьмем в качестве линии дифференцирования прямую, параллельную оси давлений ($dT / dP = 0$, линия OB, рис. 1). Составим дифференциальные уравнения переходов вдоль этой линии равновесия ($\Delta\varphi \equiv 0$)[7]

$$\frac{d(\Delta\varphi)}{dP} = 0; \quad \frac{a^2(\Delta\varphi)}{dP^2} = 0; \quad \frac{d^3(\Delta\varphi)}{dP^3} = 0 \tag{5}$$

и т. д.

Рассмотрим первое дифференциальное уравнение

$$\Delta\varphi_P + \Delta\varphi_T\frac{dT}{dP} = 0 \tag{6}$$

или

$$\Delta\varphi_P \equiv 0. \tag{7}$$

(объем системы не меняется).

Рассмотрим второе дифференциальное уравнение

$$\Delta\varphi_{TT}\left(\frac{dT}{dP}\right)^2+2\Delta\varphi_{TP}\left(\frac{dT}{dP}\right)+\Delta\varphi_{PP}+\Delta\varphi_T\frac{d^2T}{dP^2}=0, \tag{8}$$

которое в этом случае переходит в равенство

$$\Delta\varphi_{PP}\equiv 0. \tag{9}$$

Это равенство показывает, что вдоль линии переходов без изменения объема системы ($\Delta\varphi_P\equiv 0$) сжимаемость вещества не меняется ($\Delta\varphi_{PP}\equiv 0$). Такой случай равновесия фаз действительно наблюдается для гелия, когда фазовый переход в жидком гелии (λ-переход) происходит под давлением его насыщенного пара [8—9].

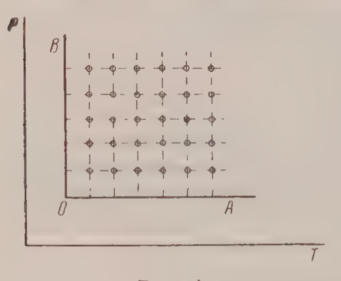


Рис. 1

Возьмем в качестве линии дифференцирования прямую, параллельную оси температур ($dP/dT=0$, линия OA, рис. 1). Составим дифференциальные уравнения переходов вдоль этой линии равновесия ($\Delta\varphi\equiv 0$)

$$\frac{d(\Delta\varphi)}{dT}=0;\quad \frac{d^2(\Delta\varphi)}{dT^2}=0;\quad \frac{d^3(\Delta\varphi)}{dT^3}=0 \tag{10}$$

и т. д.

Рассмотрим первое дифференциальное уравнение

$$\Delta\varphi_T+\Delta\varphi_P\frac{dP}{dT}=0 \tag{11}$$

или

$$\Delta\varphi_T\equiv 0 \tag{12}$$

энтропия не меняется).

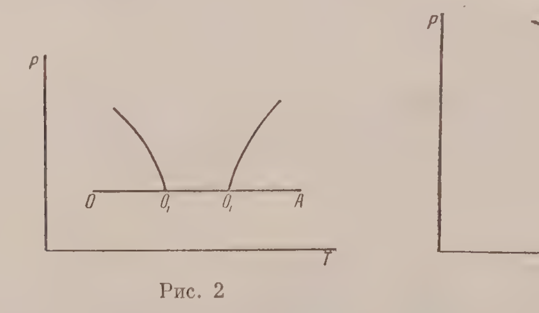


Рис. 2 Рис. 3

Рассмотрим второе дифференциальное уравнение

$$\Delta\varphi_{PP}\left(\frac{dP}{dT}\right)^2+2\Delta\varphi_{TP}\left(\frac{dP}{dT}\right)+\Delta\varphi_{TT}+\Delta\varphi_P\frac{d^2P}{dT^2}=0, \tag{13}$$

которое переходит в равенство

$$\Delta\varphi_{TT}\equiv 0 \tag{14}$$

или

$$\Delta C_P\equiv 0. \tag{15}$$

Отсюда следует, что вдоль линии равновесия без скачка энтропии ($\Delta\varphi_T\equiv 0$) скачок теплоемкости невозможен ($\Delta\varphi_{TT}\equiv 0$).

Будем искать на фазовой диаграмме такие точки пересечения, для которых выполняются условия Эренфеста (точки равновесия второго рода) [1,3]. Рассмотрим в связи с этим точки пересечения координатных линий OA и OB (узловые точки, рис. 1). Для всех узловых точек выполняются условия Эренфеста ($\Delta\varphi=0$; $\Delta\varphi_T=0$; $\Delta\varphi_P=0$), тем не менее они не являются точками фазовых переходов второго рода, так как для

узловых точек существуют дополнительные условия $\Delta\varphi_{TT} = 0$; $\Delta\varphi_{PP} = 0$ (скачков нет).

Рассмотрим точки пересечения фазовой линии с координатной линией OA точки O_1, рис. 2). Для этих точек выполняются условия Эренфеста ($\Delta\varphi = 0$; $\Delta\varphi_T = 0$; $\Delta\varphi_P = 0$), однако они тоже не являются точками фазовых переходов второго рода, так как в точках O_1 не может быть скачков теплоемкости ($\Delta\varphi_{TT} = 0$) *.

Рассмотрим, наконец, точки пересечения фазовой линии с критической изотермой вещества (точки O, рис. 3). Для этих точек выполняются условия Эренфеста ($\Delta\varphi = 0$; $\Delta\varphi_T = 0$; $\Delta\varphi_P = 0$), тем не менее они тоже не являются точками фазовых переходов второго рода, так как в точках O_2 не может быть скачков сжимаемости ($\Delta\varphi_{PP} = 0$)**.

В итоге данного критического анализа можно сделать вывод, что изолированные точки Эренфеста ($dP/dT = 0/0$), которые до сих пор относились к точкам равновесия второго рода, в действительности не являются точками фазовых переходов со скачками теплоемкости и сжимаемости вещества.

Саратовский педагогический
институт

Поступила
20. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, ГТТИ, 1951.
2. М. А. Леонтович, Введение в термодинамику, ГТТИ, 1951.
3. П. Эпштейн, Курс термодинамики, ГТТИ, 1948.
4. М. П. Мохнаткин, Ж. физ. химии, **28**, 56, 1954.
5. М. П. Мохнаткин, Ж. физ. химии, **30**, 1413, 1956.
6. М. П. Мохнаткин, Ж. физ. химии, **30**, 1889, 1956.
7. М. П. Мохнаткин, Ж. физ. химии, **30**, 2825, 1956.
8. В. Кеезом, Гелий. ГТТИ. 1949.
9. Lype, Phys. Rev., **69**, 1946.
10. С. В. Вонсовский, Современное учение о магнетизме, ГТТИ, 1953.
11. В. К. Семенченко, Ж. физ. химии, **21**, 1461, 1947.
12. В. К. Семенченко, Ж. физ. химии, **26**, 1337, 1952.
13. И. Р. Кричевский, Ж. физ., химии, **29**, 2256, 1955.

* В термодинамике сверхпроводимости [10] точки перехода без магнитного поля (точки O_1, рис. 2) рассматриваются как точки фазового перехода второго рода. Очевидно, что такое предположение находится в противоречии с основными предпосылками теории Эренфеста.

** В теории обобщенных критических явлений В. К. Семенченко [11, 12] точки Эренфеста (точки O_2, рис. 3) называются критическими точками (не смешивать с критическими точками вещества, которые не являются точками пересечения фазовых линий). Такое смешение понятий явилось причиной дискуссии о скачках теплоемкости в критических точках [13].

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 9

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ

М. Г. Гоникберг

Как известно, зависимость константы скорости химической реакции от давления выражается уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta v^{\neq}}{RT}, \qquad (1)$$

где $\Delta v^{\neq}$ — изменение объема при образовании активированного комплекса. Эванс и Поляни [1] указали, что величина $\Delta v^{\neq}$ слагается из изменения объема самих реагирующих частиц, обусловленного их объединением в активированный комплекс ($\Delta_1 v^{\neq}$), и изменением объема растворителя при образовании активированного комплекса ($\Delta_2 v^{\neq}$). При радикальных и молекулярных реакциях в жидкой фазе, не сопровождающихся заметной сольватацией реагирующих частиц и продуктов реакции молекулами растворителя, $\Delta v^{\neq} = \Delta_1 v^{\neq}$. Если эти реакции к тому же являются реакциями присоединения, то следует ожидать, что величина $\Delta v^{\neq}$ окажется близкой по своему абсолютному значению к изменению объема реагирующей системы при реакции (Δv), т. е. $\Delta_1 v^{\neq} \approx \Delta v$. Действительно, димеризация циклопентадиена при 40° и атмосферном давлении сопровождается уменьшением объема на 33 *см*^{3}/*моль* дициклопентадиена, а вычисленное [2] по уравнению (1) на основании результатов измерений скорости этой реакции при различных давлениях [3] значение $\Delta v^{\neq}$ при 40° и $p = 1$ *атм* равно около — 34 *см*^{3}/*моль*. В качестве второго примера можно привести полимеризацию стирола. Изменение с давлением константы скорости роста цепи при этой реакции соответствует величине $\Delta v^{\neq}$, равной — 14 *см*^{3}/*моль* при 30° и давлениях 2000—3000 *атм* [4]; при тех же давлениях значение Δv составляет от — 14 до — 15 *см*^{3}/*моль* [5] (см. также [6]).

Иначе обстоит дело с реакциями, протекающими с участием или с образованием ионов. Для некоторых из таких реакций, например, сольволиза третичного хлористого бутила $(CH_3)_3CCl$ и бензотрихлорида $C_6H_5CCl_3$ в водно-спиртовом растворе, изменение константы скорости реакции с давлением, по данным Бьюкенена и Хеймена [7], определяется полностью или почти полностью, величиной $\Delta_2 v^{\neq}$, отражающей участие растворителя в реакции. Этого и следовало ожидать, учитывая, что стадией, определяющей скорость сольволиза этих соединений, является их диссоциация в результате взаимодействия с растворителем. Обнаруженное недавно [8] торможение давлением реакции изотопного обмена между молекулами йодистого *н*-пропила и ионами J^{131-} в растворе ацетона, по-видимому, объясняется меньшей «сольватированностью» активированного комплекса в этой реакции по сравнению с ионами йода. Таким образом, можно утверждать, что в ряде случаев участие растворителя в активированном комплексе (или «сольватация» активированного комплекса) определяет знак и величину эффекта давления). Однако ниже будет показано, что в иных случаях изменение объема при образовании активированного комплекса лишь в относительно небольшой степени определяется сольватационными эффектами. Вопрос об относительном «весе» $\Delta_1 v^{\neq}$ и $\Delta_2 v^{\neq}$ нуждается в экспериментальном исследовании, во всяком случае — для различных типов реакций.

Между тем в работе Бьюкенена и Хеймена [7] содержится следующее обобщение: «Величина $\Delta_2 v^{\neq}$ является более важной, чем $\Delta_1 v^{\neq}$, по крайней мере в реакциях, сопровождающихся образованием или исчезновением ионных зарядов». Эта точка зрения высказывалась и в проведенной Фарадеевским обществом дискуссии по физической химии процессов при высоких давлениях (сентябрь 1956 г.). Так, в работе Хеймена и Теплицкого [9] сказано: «Во всех этих реакциях (реакциях Меншуткина.— *М. Г.*) происходит возникновение ионных зарядов, и на этой основе становится понятным их ускорение давлением». В статье Уила [10] говорится: «Известно, что если ионные заряды появляются или исчезают в стадии, определяющей скорость реакции, то происходит соответственно ускорение или замедление ее давлением. Это обусловлено измене-

нием объема, связанным с электрострикцией или с освобождением окружающих молекул при образовании переходного состояния». Общим для этих и некоторых других высказываний является пренебрежение величиной изменения объема самих реагирующих частиц в результате их объединения в активированный комплекс ($\Delta_1 v^{\neq}$).

Как уже было отмечено, к числу реакций, подтверждающих изложенную выше точку зрения, ее авторы [9] относят и реакции Меншуткина. При этом утверждается, что «в реакциях этого типа переходное состояние почти столь же ионизировано и сольватировано, как свободные ионы продукта реакции» [11]... «Реакция (N, N-диметил-*o*-толуидина с йодистым метилом. — *М. Г.*) включает появление ионных зарядов, и имеются веские доказательства того, что эти заряды почти полностью развиты и сольватированы в переходном состоянии» [12]. Однако авторы не приводят экспериментальных данных, которые подтверждали бы это положение.

Нам представлялось, что пренебрежение величиной $\Delta_1 v^{\neq}$ при трактовке вопроса о зависимости скорости реакций Меншуткина от давления является неправомерным. Реакции эти сопровождаются значительным сжатием не только в присутствии растворителя, но и в отсутствие его, что делает понятным ускорение их давлением даже без учета влияния растворителя [13]. По-видимому, в процессе реакции вначале образуются полярные молекулы продукта присоединения (или биполярные ионы), которые затем диссоциируют на ионы галоида и замещенного аммония (или пиридиния), причем диссоциация является неполной даже в 0,01 *M* водных растворах [14]*. В этом случае можно ожидать значительно меньшей сольватации активированного комплекса по сравнению с ионами продукта реакции.

Для проверки этого предположения нами совместно с В. М. Жулиным было изучено влияние давления на скорость одной из реакций Меншуткина — взаимодействия пиридина с йодистым этилом в растворе ацетона. Непосредственной целью этого исследования являлось сопоставление величины $\Delta v^{\neq}$, вычисленной по уравнению (1), с изменениями объема, сопровождающими протекание этой реакции в ацетоне ($\Delta v_{\text{ац}}$) и в отсутствие растворителя (Δv). Не останавливаясь на деталях этой работы (см. [15]) приведем конечные результаты измерений, относящиеся к атмосферному давлению (при 40°):

$\Delta v^{\neq}$ . . . — 30 ± 1 *см³/моль***;

$\Delta v_{\text{ац}}$ . . . от — 54 до — 58 *см³/моль****;

Δv . . . около —22 *см³/моль* [13].

Принимая, что для реакций присоединения в отсутствие сольватации $\Delta v \approx \Delta_1 v^{\neq}$, находим: $\Delta_2 v^{\neq} = \Delta v^{\neq} - \Delta_1 v^{\neq} \approx -8$ *см³/моль*, т. е. почти в три раза меньше по своей абсолютной величине, чем $\Delta_1 v^{\neq}$.

С другой стороны, уменьшение объема в результате сольватации активированного комплекса ($\Delta_2 v^{\neq}$) в четыре раза меньше по своей абсолютной величине, чем уменьшение объема при сольватации продукта реакции (от —32 до —36 *см³/моль*).

Из изложенного с очевидностью следуют два вывода:

1. Изменение константы скорости изученной реакции с повышением давления в решающей степени определяется величиной $\Delta_1 v^{\neq}$ и в гораздо меньшей мере — величиной $\Delta_2 v^{\neq}$, отражающей участие растворителя в активированном комплексе.

2. В изученной реакции активированный комплекс сольватирован значительно слабее, чем ионы продукта реакции.

Таким образом экспериментальная проверка не подтвердила некоторых обобщений, сформулированных Хейменом и соавторами в цитированных работах [7, 9, 11, 12] в связи с рассмотрением вопроса о влиянии давления на скорость реакций, приводящих к образованию ионизированных соединений.

Академия наук СССР
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского

Поступило
12.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Evans, M. Polanyi. Trans. Faraday Soc., 21, 875, 1935.
2. М. Г. Гоникберг и Л. Ф. Верещагин, Ж. физ. химии, 23, 1447, 1949.
3. B. Raistrick, R. H. Sapiro, D. M. Newitt, J. Chem. Soc. 761, 1939.

* Как было найдено недавно авторами и Б. С. Эльяновым, йодистый *N*-этилпиридиний диссоциирован в 0,01 *M* растворе в ацетоне всего на 40% (при 40°).

** Вычислено по уравнению (1) на основании экспериментальной кривой $\ln(k_p/k_{1\,ат})$. В нашей прежней работе [13] было принято вычисленное Стерном и Эйрингом [16] значение $\Delta v^{\neq}$ (—20 *см³/моль* при 30° и $p = 1$ *атм*), которое оказалось заниженным; на возможную ошибку этих авторов было справедливо указано Хейменом [11].

*** В зависимости от степени превращения в 0,25 *M* растворах при 20°; по данным Перрина [17], $\Delta v_{\text{ац}} = -54{,}3$ *см³/моль*.

4. A. E. Nicholson, R. G. W. Norrish, Disc. Faraday Soc. № 22, 104, 1956.
5. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, А. С. Семенова, Ж. физ. химии, 24, 345, 1950.
6. М. Г. Гоникберг и Л. Ф. Верещагин, Ж. физ. химии, 26, 407, 1952.
7. J. Buchanan, S. D. Hamann, Trans. Faraday Soc., 49, 1425, 1953.
8. М. Г. Гоникберг, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ф. С. Дьячковский, Г. И. Лихтенштейн и А. А. Опекунов, Ж. физ. химии, 30, 784, 1956.
9. S. D. Hamann, D. R. Teplitzky, Disc. Faraday Soc., № 22, 118, 1956.
10. K. E. Weale, Disc. Faraday Soc., № 22, 122, 1956.
11. S. D. Hamann, Austral. J. Chem., 9, 533, 1956.
12. S. D. Hamann, Disc. Faraday Soc., № 22, 145, 1956.
13. М. Г. Гоникберг, Г. С. Повх, Ж. физ. химии, 23, 383, 1949.
14. О. Ю. Магидсон, Г. П. Меньшиков, Тр. НИХФИ, вып. 16, 9, 1926.
15. М. Г. Гоникберг и В. М. Жулин, Austr. J. Chem., 11, № 4, 1958.
16. A. E. Stearn, H. Eyring, Chem. Rev., 29, 509, 1941.
17. A. W. Perrin, Trans. Faraday Soc., 34, 144, 1938.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

ОБОБЩЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

М. Н. Гольдштейн

Основные уравнения термодинамики необратимых процессов:

$$J_1 = \sum_k L_{ik} X_k; \tag{1}$$

$$L_{ik} = L_{ki} \qquad (k \neq i); \tag{2}$$

$$T \frac{\partial S}{\partial \tau} = \sum_{i,k} L_{ik} X_k X_i . \tag{3}$$

Здесь $\partial S/\partial \tau$ — скорость приращения энтропии, которую в термодинамике необратимых процессов принято называть возникновением энтропии, а X — термодинамические силы и J — потоки удобно рассматривать, соответственно, как обобщенные силы и перемещения.

Соотношение взаимности (2) Онзагер нашел, исходя из принципа микроскопической обратимости, вводя гипотезу о характере затухания флуктуаций. Последняя в ряде случаев вызывает то возражение, что законы затухания флуктуаций и макроскопических отклонений от равновесия могут оказаться неодинаковыми [1]. Между тем в общем случае нет никакой необходимости в постановке вопроса по Онзагеру. Еще Стокс в 1851 г. вводил аналогичные соотношения, не предлагая теоретического обоснования [2]. Денбиг [3] указывает на необходимость каждый раз экспериментально проверять линейность связи между обобщенными перемещениями и силами. Все это позволяет считать, что можно существенно расширить область применения термодинамики необратимых процессов, если рассматривать соотношения взаимности как чисто экспериментальный факт, подобно основным началам термодинамики.

Так как детерминант системы (1) не равен нулю, то уравнения (1), (2) могут быть преобразованы в систему:

$$X_i = \sum_k K_{ik} J_k; \tag{4}$$

$$K_{ik} = K_{ki} \qquad (i \neq k); \tag{5}$$

$$T \frac{\partial S}{\partial \tau} = \sum_{i,k} K_{ik} J_i J_k \tag{6}$$

при $i \neq k$:

$$\frac{\partial J_i}{\partial X_k} = \frac{\partial J_k}{\partial X_i}. \tag{7}$$

Линейность соотношений (1) означает приложимость к рассматриваемым задачам принципа независимости действия термодинамических сил. Рассматривая возникновение энтропии при различной очередности приложения к системе обобщенных сил X_i и X_k, получаем, обозначая $\partial S/\partial \tau = \theta$:

$$\Delta\theta_1 = \Delta\theta_{ii} + \Delta\theta_{kk} + \Delta\theta_{ik}; \tag{8}$$

$$\Delta\theta_2 = \Delta\theta_{kk} + \Delta\theta_{ii} + \Delta\theta_{ki}. \tag{9}$$

Так как возникновение энтропии не зависит от порядка загружения в случае независимых обобщенных сил:

$$\Delta\theta_1 = \Delta\theta_2, \tag{10}$$

и, следовательно:

$$\Delta\theta_{ik} = \Delta\theta_{ki}, \tag{11}$$

что позволяет сформулировать принцип взаимности возникновения энтропии: в линейно изменяемой изолированной системе возникновение энтропии от обобщенных сил

состояния i на перемещениях состояния k равно возникновению энтропии от обобщенных сил состояния k на перемещениях состояния i.

Как известно из теории линейных уравнений, если система (1) имеет единственное решение, то и квадратичная функция θ имеет один экстремум. Если при этом линейная система положительно определена, то этот экстремум является минимумом. Отсюда следует возможность формулирования следующего принципа, который следовало бы назвать принципом наименьшего возникновения энтропии: если в какой-либо замкнутой системе под действием группы постоянных обобщенных сил происходят необратимые процессы, то направление и интенсивность последних таковы, что возникновение внутренней энтропии минимально.

Так как обобщенные перемещения суть производные по времени параметров состояния α_i:

$$J_i = \frac{\partial \alpha_i}{\partial \tau} = \dot{\alpha}_i, \tag{12}$$

а обобщенные силы представляют собой производные энтропии по параметрам состояния:

$$X_i = \frac{\partial S}{\partial \alpha_i}, \tag{13}$$

но, согласно (6), мы можем написать

$$T \frac{\partial \theta}{\partial J_i} = 2 \sum_k K_{ik} J_k = 2X_i \tag{14}$$

$$T \frac{\partial \theta}{\partial \dot{\alpha}_i} - 2 \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} = 0, \tag{15}$$

что аналогично известным в механике уравнениям Лагранжа второго ряда.

Тогда как в динамике число уравнений Лагранжа равно числу степеней свободы механической системы, число уравнений (15) равно числу независимых параметров состояния. При этом здесь S играет роль потенциальной функции, а θ — диссипативной функции. Следует отметить, что еще Рэлей, формулируя «принцип минимальной диссипации энергии», доказал возможность рассматривать энтропию как потенциальную функцию.

Соотношения (15) позволяют существенно расширить круг задач, решаемых методами термодинамики линейных необратимых процессов, в частности, включить сюда задачи вязко-пластических деформаций, теории консолидации дисперсных систем, а также поведения разнообразных сложных систем физико-химической механики П. А. Ребиндера.

Институт инженеров
транспорта
Днепропетровск

Поступило
21.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Miller, Amer. J. Phys., 24, 433, 1956.
2. G. Stokes, Cambridge and Dublin Mathem. J., 6, 215, 1851.
3. К. Дембиг. Термодинамика стационарных необратимых процессов, ИИЛ, Москва, 1954.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

ОБЩИЕ ЧЕРТЫ В СТРУКТУРАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ, ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ И СТЕКОЛ

(Химический аспект теории полупроводников)

В. В. Тарасов

Благодаря исследованиям самых последних лет, произведенным преимущественно советскими учеными, наряду с кристаллическими полупроводниками стали известны многие вещества, обладающие свойствами полупроводников в стекловидном и в жидком остоянии.

Использование этих некристаллических полупроводников на практике является делом ближайшего будущего и открывает новые и интересные технические возможности.

Изучение свойств некристаллических полупроводников требует пересмотра некоторых исходных положений существующей в настоящее время теории полупроводников.

К некристаллическим полупроводникам относятся, прежде всего, многие бескислородные стекла, получаемые на основе (как сплавы) сульфидов, селенидов, теллуридов мышьяка, сурьмы и висмута.

Эти халькогенидные полупроводники очень активно исследуются в нескольких лабораториях в СССР [1], а также и за рубежом [2].

Некоторые стеклообразные полупроводники представляют собой соединения типа A_2B_3, где A — мышьяк, сурьма или висмут в трехвалентном состоянии, а B — сера, селен, теллур.

Сера в A_2B_3 может присутствовать в трех валентных состояниях: одновалентном (боковые атомы в цепях), двухвалентном (атомы серы в цепях главных валентностей) и трехвалентном (атомы серы в местах разветвлений).

Подобной картине валентных состояний, по-видимому, удовлетворяет сульфид сурьмы — антимонит [3], в соответствии с чем его формулу целесообразнее записать не как $Sb_2^{III}S_3$, а как $Sb_2^{III}S^{III}S^{II}S^{I}$.

На приводимой схеме изображено строение лент, лежащих в основе антимонита и, как мы полагаем, также в основе некоторых стекловидных халькогенидов:

```
   I          I          I
 [ S          S          S          ]
   |          |          |
  /Sb\ III / Sb\ III / Sb\ III /
        S          S          S     ]∞
        |          |          |
        Sb         Sb         Sb
 \ S /      \ S /      \ S /     \
   II         II         II       ]
```

В нашей лаборатории Хуан-Си-Хуай в настоящее время исследует возможность интерпретации замечательных свойств стекловидного сульфида мышьяка As_2S_3 на основе такой или подобной схемы.

В ряде случаев имеется другая, более простая картина строения, когда все атомы халькогенида (B) присутствуют в одинаковом двухвалентном состоянии. (Таким строением обладает орторомбическая модификация Sb_2O_3 — валентинит).

Эта схема имеет вид

```
        II        II        II
        B         B         B
 III/     \III/     \III/     \
 A          A         A
   \II        \II       \II
    B          B         B
   /          /         /
  A          A         A
 /III\ B /III\ B /III\ B /
       II         II        II
```

На кафедре физики Химико-технологического института им. Д. И. Менделеева ведется исследование халькогенидных полупроводниковых стекол методами температурной теплоемкости [4] и фононной теплопроводности.

Цель этих исследований — установление высокополимерной цепочечной или ленточной структуры этих стекол, имеющей самое непосредственное значение для понимания их полупроводниковых свойств*.

Современная теория полупроводников использует представления квантовой теории электронов в кристаллической решетке твердого тела. Она применяет представления о зонах Бриллюэна и нуждается в определенной предпосылке — в существовании дальнего порядка.

В соответствии с направлением дальнейшего развития общей теории полупроводников, указанным А. Ф. Иоффе [5], нами выдвинуто положение для стекловидных полупроводников, до некоторой степени «эквивалентное дальнему порядку» и заменяющее его в случае стекловидных полупроводников. Это — представление о непрерывной высокополимерной структуре.

Полупроводники — суть неорганические высокополимеры, обладающие одно- (цепи, ленты), двух- (слои) или трехмерной полимеризацией.

Эти представления тесно согласованы с полимерной концепцией неорганических стекол, развиваемой автором на протяжении ряда лет.

Тип химической связи в стеклах-полупроводниках преимущественно ковалентный (вес ионного состояния химических связей около 25%). Это — так называемые полупроводниковые связи. Этим определяется использование бескислородных стекол в качестве полупроводников, так как из-за большой электроотрицательности атома кислорода связь в кислородных стеклах имеет значительно большую степень ионности (50%).

С излагаемой точки зрения как ширина запрещенной зоны, так и величина подвижностей электронов и положительных вакансий связывается не с кристаллической структурой, а с полимерным строением.

Халькогениды нередко оказываются полупроводниками с «дырочной проводимостью», а при дальнейшем повышении температуры приобретают свойства, отвечающие электронной проводимости (знак эффекта Холла меняется с положительного на отрицательный).

Это также можно связать с их полимерной структурой.

При непрерывной полимерной структуре (цепи — в полупроводниках типа селена, ленты—в случае Sb_2, Se_3) электропроводность обеспечивается вдоль непрерывных макромолекул за счет движения положительных вакансий в валентной зоне макромолекул.

Между макромолекулами (цепями, лентами, слоями) электропроводность осуществляется за счет диффузии электронов против электрического поля.

Комбинацией указанных факторов можно объяснить как знак, так и изменение знака эффекта Холла с температурой в высокополимерных цепочечных и слоистых полупроводниках.

В жидком состоянии, помимо указанного механизма, может играть значительную роль и процесс термической деполимеризации цепей или слоев на положительные катион-радикалы и «свободные» электроны. Как было показано, в жидком теллуре выше точки плавления наблюдается процесс прогрессивно растущей с температурой деполимеризации цепей на положительные ионы и электроны [8]. Этим процессом определяется постепенный переход от полупроводникового к чисто металлическому состоянию.

Рассмотрение расплавленного теллура, с этой точки зрения, позволило объяснить как изменение электропроводности, так и знака эффекта Холла у теллура при 575° С (точка плавления Te — 445° С [9]).

Исследование теплоемкости кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводников при низких температурах (5—300° К) представляет большой интерес. Исходя из теории теплоемкости цепных и слоистых структур [4], на основе этих исследований можно надеяться получить конкретные представления о характере полимерной структуры (цепи, ленты, слои) в стекловидных полупроводниках.

Химико-технологический институт
им. Менделеева
Москва

Поступила
28.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Горюнова, Б. Т. Коломиец, Сборник «Вопросы металлургии и физики полупроводников», Стекловидные полупроводники, Изд-во АН СССР, Москва, 1957, стр. 110—120.

2. T. C. Harman, B. Paris, S. E. Miller, H. L. Goering. Phys. and Chem. of Solids, 2, 181, 1957. у. Black, E. M. Conwell, L. Seigle, C. W. Spencer, Phys. and Chem. of Solids, 2, 240, 1957.

В период после сдачи в печать этой статьи Хуан Си-хуай закончил измерение теплоемкостей As_2S_3 в стекловидном состоянии в интервале 60∼200° К. Обработка этих данных на основании формулы теплоемкости цепочечной структуры, произведенная упомянутым автором, хорошо подтверждает гипотезу цепочечного строения As_2S_3—стекла по схеме, подобной приведенной выше для SbS_2^{III} S^{III} S^{II} S^{I}.

4. W. Hofmann. Z. Kristallogr. 86, 225, 1933, F. Machatschki, Tehrscmaks. mineral und petrogr. Mitt. N 1—4, 272, 1954.
5. В. В. Тарасов. Ж. физ. химии, 24, 111, 1950, В. В. Тарасов, Я. С. Савицкая, Докл. АН СССР, 88, 1019, 1953, Ж. физ. химии, 27, 744, 1953, В. В. Тарасов, Ж. техн. физики, 27, 1521, 1957; Кристаллография, 2, 490, 1957.
6. А. Ф. Иоффе. Физика полупроводников, Изд-во АН СССР, Москва—Ленинград, 1957.
6. E. Mooser, W. E. Pearson, J. Electronics, 629, 1956, J. Chem. Phys., 26, 893, 1957.
7. N. W. Tideswell, F. H. Kruse, J. D. Mc. Cullough, Acta crystallogr. 10, 99, 1957.
8. A. S. Epstein, J. Fritzsche, Phys. Rev., 93, 922; 94, 1426, 1954; V. A. Johnson, Phys. Rev., 98, 1567, 1955.
9. А. И. Блум, Н. П. Мокровский, А. Р. Регель, Изв. АН СССР, серия физ., 16, 2, 139, 1952; Н. П. Мокровский, А. Р. Регель, Ж. техн. физики, 25, 2093, 1955, H. B. Callen, J. Chem. Phys., 22, 518, 1954, K. Lark-Horovitz, A. S. Epstein, H. Fritzsche, Phys. Rev., 107, 412, 1957.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 9

О ПРИРОДЕ ХОЛОДНОПЛАМЕННОГО ЯВЛЕНИЯ

Н. С. Ениколопян, С. С. Поляк и В. Я. Штерн

В литературе имеются две точки зрения на существо холоднопламенного явления, возникающего при окислении углеводородов. Первая была высказана М. Б. Нейманом [1] и заключается в том, что к концу периода индукции холодного пламени в реагирующей смеси накапливаются органические перекиси в критической концентрации их взрывного распада. Наступающий взрыв перекисей имеет цепную природу и приводит к образованию большого количества свободных радикалов, вовлекающих в бурное неполное окисление основную массу исходного углеводорода. Весь этот процесс и представляет собой холоднопламенную вспышку.

Вторая точка зрения была выдвинута Пизом [2] и подробно развита Норришем [3, 4]. Согласно этим авторам холодные пламена возникают как результат термической нестабильности реагирующей системы. Такая нестабильность является следствием того, что реакция вырожденного разветвления приводит, в известных условиях, к срыву теплового равновесия, что должно было бы привести к полному сгоранию топлива. В случае углеводородов, однако, реагирующая система в процессе резогрева попадает в область отрицательного температурного коэффициента скорости реакции. Возникающее снижение скорости приведет к охлаждению системы и возвращению ее в условия холоднопламенной области. Этот резкий переход системы из ходнопламенной области в область отрицательного температурного коэффициента, сопровождаемый повышением температуры, давления и распространяющимся слабым голубым свечением, и является холоднопламенной вспышкой.

В настоящей статье предлагается иное представление о природе холоднопламенного явления.

Н. Н. Семенов [5], выдвинувший идею вырожденного разветвления, предположил, что в этом случае прогрессивное увеличение концентрации активных центров происходит в результате либо термического распада промежуточного молекулярного продукта, например, перекиси:

$$\mathrm{ROOH} \longrightarrow \mathrm{RO^{\cdot}} + \mathrm{O^{\cdot}H}, \tag{1}$$

либо при реакции молекулярного промежуточного продукта, например, альдегида с кислородом:

$$\mathrm{RCHO} + \mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{RC^{\cdot}O} + \mathrm{HO_2^{\cdot}}. \tag{2}$$

Иную конкретизацию самого акта вырожденного разветвления предложили Льюис и Эльбе [6], которые предположили,что вырожденное разветвление происходит при взаимодействии промежуточного молекулярного продукта со свободным радикалом, проводящим к увеличению числа активных центров. Эта идея в дальнейшем была развита В. В. Воеводским и В. И. Веденеевым [7], которые, приняв для акта вырожденного разветвления реакцию:

$$\mathrm{R'CHO} + \mathrm{RO_2} \longrightarrow \mathrm{RO^{\cdot}} + \mathrm{O^{\cdot}H} + \mathrm{R'CO^{\cdot}}, \tag{3}$$

смогли вывести некоторые новые кинетические закономерности, в частности, объяснить длинные периоды индукции, часто наблюдавшиеся при окислении углеводородов.

При осуществлении акта вырожденного разветвления по реакциям (1) и (2) для количества активных центров получаем следующее приближенное выражение [8]:

$$n = \frac{w_0 + hx}{g}, \tag{4}$$

где w_0 — скорость зарождения активных центров из исходных веществ, h — эффективная константа скорости вырожденного разветвления, x — концентрация промежуточного молекулярного продукта, участвующего в акте разветвления, а g — константа скорости обрыва.

При протекании разветвления по реакции (3) получаем выражение:

$$n = \frac{w_0}{g - h'x}, \tag{5}$$

где h' — эффективная константа разветвления для случая реакции (3).

Легко показать, что выражение (4) приводит к кинетике реакции, характеризуемой S-образной кривой. Иначе обстоит дело в случае, описываемом выражением (5). Здесь возможны два принципиально отличных режима для протекания реакции. Первый из них будет осуществляться при условии, что

$$g > h'x_{\text{макс}},$$

а второй — при условии, что

$$g \leqslant h'x_{\text{макс}},$$

где $x_{\text{макс}}$— максимальная концентрация промежуточного молекулярного продукта.

Первый режим по своим кинетическим проявлениям принципиально ничем не отличается от рассмотренного выше случая вырожденного разветвления, осуществляющегося по реакциям (1) и (2), т. е. тоже приводит к кинетической кривой S-образного вида. В отличие от него, второй режим характеризуется в момент $g = h'x$ резким скачком скорости реакции, представляющим собой цепной взрыв. Последнему можно дать следующее качественное химическое истолкование.

Перекисный радикал $RO_2^{\cdot}$ участвует как в реакциях продолжения цепи, так и в реакциях разветвления. Реакциями продолжения цепи являются либо бимолекулярное взаимодействие $RO_2^{\cdot}$ с исходным углеводородом ($RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$), либо мономолекулярный распад $RO_2^{\cdot}$($RO_2^{\cdot} \rightarrow R'CHO + R''O^{\cdot}$). Рост температуры приводит ко все большему преобладанию второй из этих реакций над первой, и, например, при 400° скорость второй приблизительно в 50 раз больше первой [9].

Оптимальные условия для разветвления создаются при таких значениях температур, при которых, с одной стороны, имеется достаточная концентрация высших альдегидов, а с другой — время жизни радикала $RO_2^{\cdot}$ таково, что в какой-то незначительной степени может происходить его реакция с альдегидами. Из самого факта преобладания при низких температурах бимолекулярного взаимодействия $RO_2^{\cdot}$ с RH, а при высоких— мономолекулярного распада $RO_2^{\cdot}$, следует, что оптимальными условиями для разветвления явятся некие средние температуры [10]. Действительно, при низких температурах время жизни $RO_2^{\cdot}$ достаточно велико, однако, концентрация альдегидов мала, и в силу этого разветвление по реакции (2) затруднено. При высоких же температурах во-первых, время жизни $RO_2^{\cdot}$ очень мало, и, во-вторых, концентрация альдегидов и радикалов RO_2 становится меньшей, чем при средних температурах, так как с ростом температуры увеличивается доля крекингового пути реакции по сравнению с собственно окислительным [11]. И только при средних температурах осуществляются столь благоприятные условия для разветвления, которые могут привести к цепному взрыву.

Описанный тип вырожденного разветвления, обуславливающий критические явления, дает возможность рассматривать холодное пламя, как результат цепного воспламенения. В самом деле, в условиях реакции окисления углеводородов возникший цепной взрыв может оказаться заторможенным еще до достижения срыва теплового равновесия, и, следовательно, до перехода в тепловое воспламенение. Произойдет это в том случае, если количество тепла выделившееся при реакции в момент цепного взрыва, нагревает систему до температур, отвечающих области отрицательного температурного коэффициента скорости. При переходе системы в эту область скорость реакции резко упадет, система подвергнется охлаждению и вернется в исходное состояние, т. е. в холоднопламенную область.

Предположение о таком обратном переходе системы в исходное состояние вполне правомочно при принятом типе вырожденного разветвления. Значительное уменьшение разветвления, наступающее в области отрицательного температурного коэффициента, приводит к резкому снижению концентрации радикалов в системе. Поэтому обратный переход в исходное состояние система совершает уже не в тех промежуточных состояниях, в каких она находилась при предыдущем своем переходе в область отрицательного температурного коэффициента.

Возобновление в холоднопламенной области интенсивного разветвления снова может привести систему к цепному воспламенению после некоторого периода индукции, меньшего, чем период индукции первого цепного воспламенения. Процесс поэтому может быть повторен, что и приведет к возникновению периодических холодных пламен.

Таким образом, согласно развитой в настоящей статье точке зрения на природу холодного пламени, оно, в противоположность взглядам М. Б. Неймана, не представляет собой цепного воспламенения органических перекисей в их критической концентрации с последующей невзрывной реакцией неполного окисления углеводорода, а является цепным воспламенением самого исходного горючего, затормаживающимся из-за перехода системы в область отрицательного температурного коэффициента.

Отличие же от точки зрения Пиза и Норриша заключается в том, что это воспламенение имеет цепную, а не тепловую природу. С тепловой природой холодного пламени нельзя согласиться уже по той причине, что в этом случае невозможен возврат системы из области отрицательного температурного коэффициента в холоднопламенную. Действительно, достаточно уже небольшого уменьшения температуры, чтобы система, перешедшая благодаря этому в несколько более низкую температурную точку, оказалась в практически тех же самых условиях, в каких она в ней находилась при предыдущем своем переходе в область отрицательного температурного коэффициента.

Поэтому система не сможет спуститься ниже температуры границы области отрицательного температурного коэффициента.

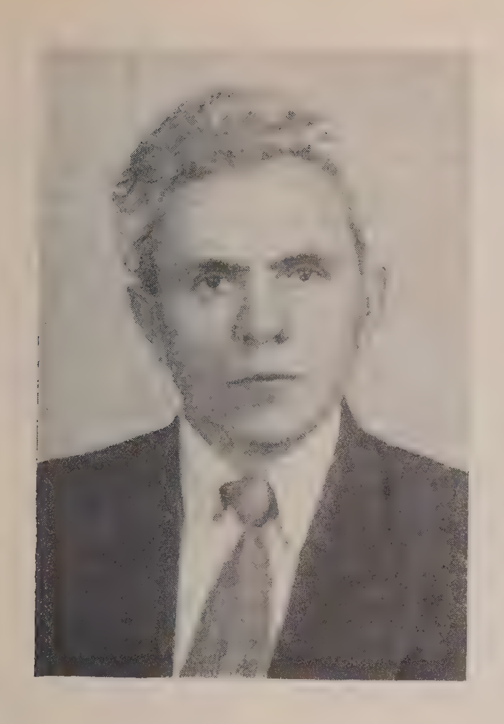
Следует отметить, что развитое представление о холодном пламени, как о самозатормаживающемся цепном воспламенении исходного углеводорода, дает возможность понять экспериментально установленный факт [12], заключающийся в том, что в самой холоднопламенной вспышке реагирует значительно меньшее количество исходных веществ, чем в периоды реакции, протекающие без холодных пламен (период индукции первого холодного пламени, промежутки между холодными пламенами и период реакции после последнего холодного пламени).

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
31.1.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Успехи химии, 7, 341, 1938.
2. R. W. Pease, Equilibrium and kinetics of gas reactions, Princeton University Press, 1942, стр. 211.
3. J. H. Knox, R. G. W. Norrish, Trans. Faraday Soc., 291, 151, 1954.
4. J. H. Knobc, R. G. W. Norrish, Trans. Faraday Soc., 50, 928, 1954.
5. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, 1934.
6. B. Lewis, G. Elbe, J. Amer. Soc., 59, 970, 1937.
7. В. В. Воеводский, В. Н. Веденеев, Докл. АН СССР, 106, 679, 1956.
8. Н. С. Ениколопян, Ж. физ. химии, 30, 769, 1956.
9. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1954.
10. Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР,
11. В. Л. Антоновский, В. Я. Штерн, Докл. АН СССР, 78, 303, 1951.
12. С. С. Поляк, В. Я. Штерн, Докл. АН СССР, 65, 311, 1949.



СОЛОМОН ЮЛЬЕВИЧ ЕЛОВИЧ

(К 60-летию со дня рождения)

9 июля 1958 г. исполнилось 60 лет со дня рождения доктора химических наук Соломона Юльевича Еловича, талантливого физико-химика.

С. Ю. Елович начал заниматься научно-исследовательской деятельностью после инженерной работы на производстве на заводах коксо-химической промышленности в Донбассе. Его первая исследовательская работа, опубликованная в журнале «Кокс и химия» в 1932 г., посвящена чисто техническому вопросу использования коксовой мелочи в качестве ресурса доменного кокса. Характерно, что и во всей дальнейшей работе, какими бы теоретическими вопросами ни занимался С. Ю. Елович, он всегда ориентируется в конечном счете на возможность использования данных на практике.

В этом отношении особенно ценным является цикл его работ, посвященный изучению каталитической кинетики реакций в жидкой фазе с учетом реальных условий их протекания. Используя представления макроскопической кинетики, а в определенной степени дополняя и углубляя их, С. Ю. Елович в ряде работ сначала на простых системах (гидрирование стирола, олеиновой кислоты, олеинового спирта и др.), а затем и на таких сложных, как растительные жиры — показывает, что влияние таких «тривиальных» факторов, как диффузия различных компонентов реакции, приводит к весьма своеобразным явлениям, не находившим себе объяснения в обычных рамках химических закономерностей.

Рассматривая сложную химическую каталитическую реакцию как единый процесс, в котором сочетаются химические, диффузионные и тепловые стадии, С. Ю. Елович показал на примере изучения процесса каталитической гидрогенизации жиров, что только при таком подходе можно разъяснить всю сумму фактов и производственных приемов, накопленных за последние 40 лет.

Ряд новых результатов, полученных при изучении макроскопической кинетики, имеют принципиальное значение, далеко выходящее за пределы изучаемой системы. С. Ю. Елович указывает, что необходимо отличать избирательность действия катализатора, зависящую только от природы катализатора, от селективности процесса в целом, которая может зависеть также от реальной обстановки протекания реакций (гидродинамика, коллоидный характер системы и т. д.).

Математическая обработка изучаемых явлений позволила вывести определенные критерии протекания процесса в различных областях диффузионной кинетики.

В последние годы С. Ю. Елович углубил развитую им теорию, включив в нее так же процессы изомеризации радикалов триглицеридов и переэтерификации их.

Оказалось, что радикальная селективность, определяемая макроскопическими факторами, определяет также и характер протекания переэтерификации радикалов и особенности миграции двойных связей при гидрогенизации.

С. Ю. Елович провел много исследований в области кинетики и механизма каталитического окисления окиси углерода на двуокиси марганца, являющегося, как известно, основным компонентом технического катализатора гопкалита. Здесь им была разъяснена кинетика процесса и явления самоотравления катализатора. В последнее время при изучении этих процессов используются меченые атомы и представления полупроводникового катализа. Здесь были получены результаты по новому методу различения химической и физической сорбции, предложен новый метод определения гомогенной составляющей гетерогенного катализа и ряд других важных для теории результатов.

Последние годы С. Ю. Елович работает в области хроматографии в смежных областях (ионный обмен, молекулярная сорбция, комплексные соединения и т. д.). Здесь им выполнен ряд фундаментальных исследований с применением радиоактивных изотопов по движению фронтов многовалентных ионов в условиях равновесной и неравновесной хроматографии. Продолжая общую линию в своей научной работе по изучению явлений в их реальных условиях, С. Ю. Елович обращает свое внимание на макроскопическую кинетику процессов вытеснительной хроматографии.

С. Ю. Елович (совместно с К. В. Чмутовым и Л. С. Александровой) разработал метод расчета диффузионных градиентов в динамике хроматографического процесса. Им (совместно с Л. Г. Кузьминой) открыто и объяснено явление инверсии адсорбционных рядов в ионообменной хроматографии, разработаны методы изучения комплексных соединений при помощи ионного обмена, и показана возможность разделения комплексных соединений хроматографическим методом.

Широко известна педагогическая деятельность С. Ю. Еловича в Донецком химическом институте, Ленинградском политехническом, Московском институте химического машиностроения и других учебных заведениях. Им воспитаны многочисленные научные кадры, многие из его учеников занимают видное положение в различных областях науки.

С. Ю. Елович является выдающимся ученым широкого профиля, обладающим глубокими знаниями и стремящимся к объединению теоретических положений с практическими требованиями производственной деятельности.

Научная общественность поздравляет Соломона Юльевича со славным шестидесятилетием и желает ему дальнейших творческих успехов.

К. Чмутов

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

Хроника

CONTENTS

Experimental Methods and Techniques

Discussion

Communications to the Editor

Chronicle

Технический редактор *Н. А. Колгурина*

Т-08893 Подписано к печати 23/IX 1958 г. Печ. л. 25,34+3вкл. Уч.-изд. л. 28,0.
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 9¹/₄ Зак. 827 Тираж 3575 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 22 руб. 50 коп.